

М.В. ЛЕОНОВА

СУЛЬФИРОВАНИЕ

ПРАКТИКУМ

Самара 2005



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М.В. ЛЕОНОВА

СУЛЬФИРОВАНИЕ

ПРАКТИКУМ

Самара 2005

УДК 547.057

Сульфирование: Практикум./ *М.В. Леонова*; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2005. 57 с.

Рассмотрены реакции сульфирования алифатических и ароматических углеводородов. Даны характеристика агентов сульфирования и указания к выбору методов и агентов сульфирования. Обсуждается механизм реакции сульфирования в ароматическом ряду. Приводятся методики получения сульфопроизводных различных классов органических соединений. ISBN 5-7964-0707-4

Ил.3. Табл.6. Библиогр.: 13 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Самарского государственного технического университета.

Рецензент д-р. хим. наук Ю.Н. Климочкин

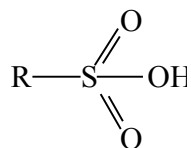
ISBN 5-7964-0707-4

© М.В. Леонова, 2005

© Самарский государственный технический университет, 2005

ВВЕДЕНИЕ

Сульфированием называется процесс введения сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$ в молекулу органического соединения. В этом случае продуктами реакции являются сульфоновые кислоты (называемые обычно сульфокислотами).



Сульфирование является одной из важнейших реакций органического синтеза и широко используется в лабораторной практике и производстве с целью химической переработки алифатических и ароматических углеводородов в промежуточные продукты различного строения, а также для придания конечным продуктам синтеза кислотных свойств и растворимости в воде.

Для введения сульфогруппы применяются различные сульфорирующие агенты, причем само сульфирование может осуществляться как прямым, так и непрямым путем. К процессам прямого сульфирования относят реакции замещения атома водорода на сульфогруппу или присоединение сульфорирующих агентов по кратной связи, к непрямому сульфированию - замену сульфогруппой других атомов или атомных групп. Прямое сульфирование алифатических и ароматических углеводородов и их производных осуществляется серной кислотой различных концентраций, олеумом (раствором серного ангидрида в моногидрате серной кислоты), серным ангидридом самим и комплексно связанным, хлорсульфоновой кислотой, хлористым сульфурилом, а также сернистым ангидридом в присутствии окислителей - кислорода или хлора.

Непредельные соединения при действии щелочных солей сернистой кислоты (сульфитов или бисульфитов) образуют насыщенные сульфокислоты, при действии комплексно связанного серного ангидрида — ненасыщенные сульфокислоты.

Непрямое сульфирование производится, например, замещением на сульфогруппу атома галогена при действии сульфитов или бисульфитов, а также окислением меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, сульфоксидов и сульфонов.

При сульфировании органических соединений могут быть получены не только моносульфокислоты, но и ди- и трисульфокислоты. В алифатическом ряду известны полисульфокислоты, у которых две или три сульфогруппы связаны с одним и тем же атомом углерода, как, например, метантрисульфо кислота $\text{HC}-(\text{SO}_3\text{H})_3$.

Следует различать С-, N- и O-сульфирование. По структуре и химическим свойствам сульфокислоты R—SO₃H резко отличаются от эфиров серной кислоты - алкилсульфатов R—O—SO₃H, где сульфогруппа связана с атомом кислорода. Наиболее характерным признаком эфиров серной кислоты, резко отличающим их от сульфокислот, является легкость, с которой эти эфиры гидролизуются при нагревании с разбавленными водными растворами кислот, а щелочами и аммиаком - даже на холоде. Сульфокислоты обычно относительно устойчивы в этих условиях.

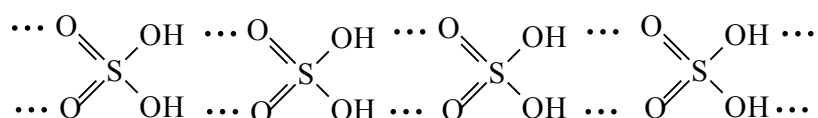
Сульфогруппа может быть введена и к атому азота органического соединения с образованием связи N—S. Соединения этого типа - сульфаминовые кислоты R—NH—SO₃H - получают, например, в качестве промежуточных веществ при сульфировании ароматических аминов.

В процессе получения сульфокислот алифатического и ароматического рядов проявляется одно из характерных различий между парафиновыми и ароматическими углеводородами. Это различие заключается в легкости, с какой ароматический углеводород образует сульфокислоту при действии умеренно концентрированной серной кислоты, по сравнению с трудностью введения сульфогруппы в углеводороды парафинового ряда.

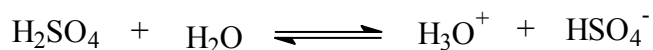
АГЕНТЫ СУЛЬФИРОВАНИЯ

Серная кислота различных концентраций - чаще всего купоросное масло с содержанием 92-93% H₂SO₄ или моногидрат - 100%-ная H₂SO₄.

Безводная серная кислота при комнатной температуре представляет собой в сильной мере ассоциированное соединение (ассоциат), молекулы которого связаны между собой водородными связями:

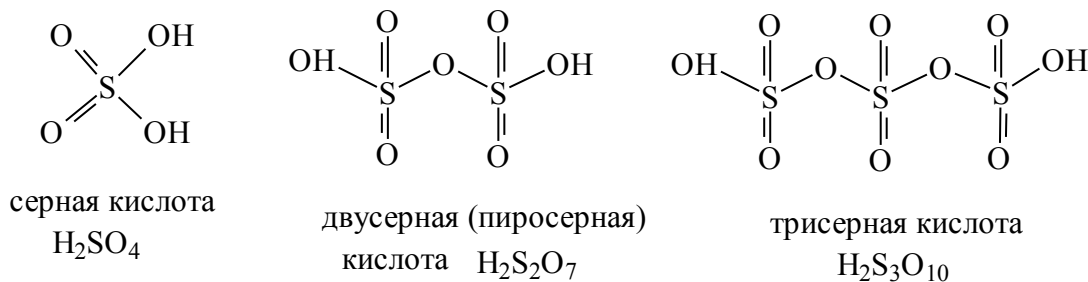


При повышении температуры эти цепочки разрушаются. Безводная серная кислота кипит с разложением (338,8°C) до образования азеотропной смеси состава 98,3% H₂SO₄ и 1,7% H₂O. Серная кислота смешивается с H₂O и SO₃ в любых соотношениях. В водных растворах она полностью диссоциирована:



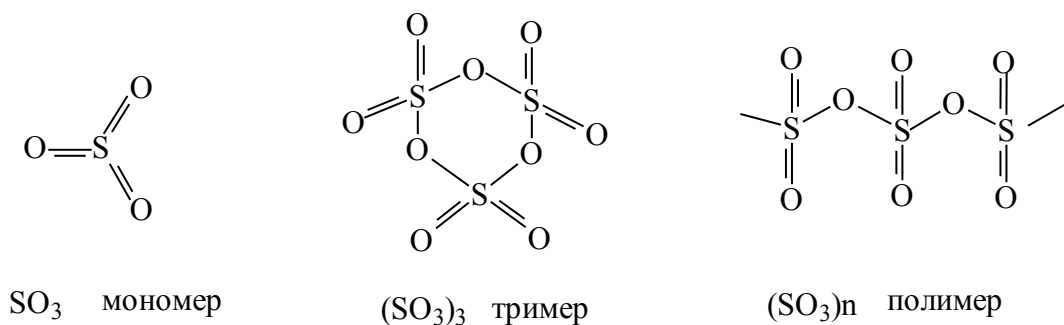
Необходимо учитывать, что концентрированная серная кислота является довольно сильным окислителем, особенно при нагревании.

Олеум - раствор SO_3 в 100%-ной H_2SO_4 . При растворении SO_3 в концентрированной серной кислоте образуется целая серия полимерных кислот:



Смесь H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ – густая маслянистая, дымящая на воздухе жидкость – называется олеумом. Пары над олеумом состоят главным образом из SO_3 . Чаще всего на практике используют такие сорта олеума, которые при концентрации серного ангидрида (до 25% SO_3 и около 65% SO_3) остаются жидкими при комнатной температуре. Олеум с содержанием 40% SO_3 при обычной температуре кристаллизуется и в употреблении не удобен.

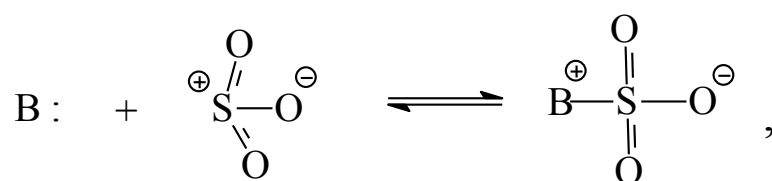
Серный ангидрид – является очень энергичным сульфорирующим агентом, пригодным для сульфирования малоактивных соединений. Недостатком этого сульфорирующего агента является возможность протекания побочных реакций (окисление, образование сульфонов и др.). В соответствии с различной структурой молекул триоксид серы существует в виде нескольких модификаций - мономерной, тримерной и полимерной формах:



В парах триоксид серы находится в виде мономера, а при конденсации паров SO_3 образуется летучая бесцветная жидкость с Т. кип. $44,8^\circ\text{C}$, представляющая собой смесь мономерной и тримерной форм, с преимущественным содержанием тримерных молекул $(\text{SO}_3)_3$. При охлаждении до $16,8^\circ\text{C}$ эта смесь затвердевает с образованием прозрачных кристаллов. Эта форма SO_3 неустойчива и при хранении или в присутствии следов влаги превращается в устойчивую полимерную модификацию, которая не обладает сульфорирующим действием. Полимеризацию SO_3 предотвращают введением стабилизаторов B_2O_3 , P_2O_5 или других ингибиторов этого процесса.

В газовой фазе и в разбавленных неводных растворах триоксид серы находится в мономерной форме.

Серный ангидрид, комплексно связанный. С большей частью электронодонорных растворителей (амины, эфиры, алкилфосфаты и др.) триоксид серы образует комплексы, которые являются наиболее мягкими и удобными сульфорирующими агентами. Легкость образования триоксидом серы продуктов присоединения (аддуктов) связана с недостатком электронов на атоме серы (наличием вакантной орбитали). Это придает молекуле серного ангидрида характер сильной кислоты Льюиса, а избыток электронов на гетероатомах комплексообразователей – основания Льюиса. Образование комплексных соединений серного ангидрида можно представить схемой:



где серный ангидрид реагирует как кислота Льюиса, а **В** (*от англ. basic*) – основание (донор электронов).

Комплексы серного ангидрида характеризуются различной устойчивостью и реакционной способностью, которые зависят от основности и строения комплексообразователей. Наиболее устойчивыми и доступными для использования в лабораторной практике являются комплексные соединения SO_3 с пиридином и диоксаном - пиридинсульфотриоксид и диоксансульфотриоксид:



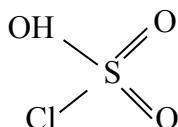
Пиридинсульфотриоксид довольно устойчив, хорошо сохраняется на воздухе, не разлагается при нагревании до 200°C и медленно реагирует с водой при комнатной температуре. Это соединение легко получают действием серного ангидрида на пиридин или на раствор его в безводном растворителе, а также действием на пиридин хлорсульфоновой кислоты. Пиридинсульфотриоксид способен гладко сульфировать многие соединения гетероциклического и ароматического рядов.

Диоксансульфотриоксид получают действием серного ангидрида на диоксан при большом разбавлении инертным растворителем и температуре

-5- 0°C. При действии воды гидролизуется мгновенно.

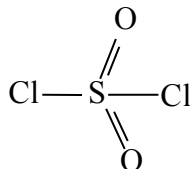
Сульфиты (Me_2SO_3) и бисульфиты (MeHSO_3) щелочных металлов. В сульфит-ионе атом серы является нуклеофильным центром, и поэтому возможно применение этого реагента для введения сульфогруппы в органические субстраты с помощью реакции присоединения к кратным связям и нуклеофильного замещения галогена.

Хлорсульфоновая кислота является полухлорангидридом серной кислоты и соответствует формуле



Хлорсульфоновая кислота – бесцветная, чрезвычайно едкая, дымящая на воздухе жидкость. Плотность - 1,766 г/см³ при 18°C. Температура плавления -80°C, температура кипения 158°C. Малоустойчива, с водой реагирует чрезвычайно бурно, образуя серную и соляную кислоты. Хлорсульфоновая кислота является более сильной кислотой, чем серная.

Хлористый сульфурил (дихлорангидрид серной кислоты):



Хлористый сульфурил – подвижная бесцветная жидкость с очень резким запахом, слабо дымящая на воздухе. Плотность - 1,6674 г/см³ при 20°C. Т. пл. -54,1°C; Т.кип. 69,1°C. Медленно разлагается холодной водой, образуя серную и соляную кислоты, быстрее – горячей водой; разлагается также кислотами и этиловым спиртом.

Ангидрид сернистый (сера двуокись) – бесцветный газ с характерным удушливым запахом. При нормальных условиях 1 л газа весит 2,9266 г; плотность по воздуху при 0°C и 760 мм рт. ст. - 2,2638. Сернистый ангидрид легко сгущается в бесцветную легкоподвижную жидкость с плотностью 1,4911 г/см³ при -20°C; Т. кип. -10°C.

Сернистый ангидрид легко растворяется в воде с образованием сернистой кислоты H_2SO_3 , хорошо растворяется также в органических жидкостях (этиловом спирте, диэтиловом эфире, сероуглероде). Сернистый ангидрид не горюч и не поддерживает горения, ядовит.

СУЛЬФИРОВАНИЕ АЛКАНОВ

Алканы при действии на них концентрированной серной кислоты при обычной температуре в реакцию не вступают.

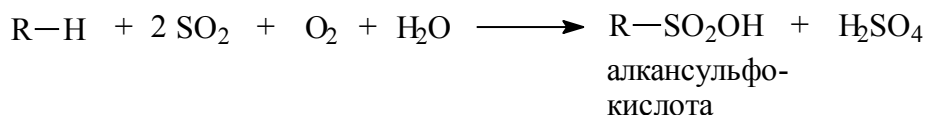
Парафиновые углеводороды с числом углеродных атомов от шести и более при нагревании до температуры кипения сульфируются олеумом (15% SO_3) с образованием соответствующих алкансульфокислот:



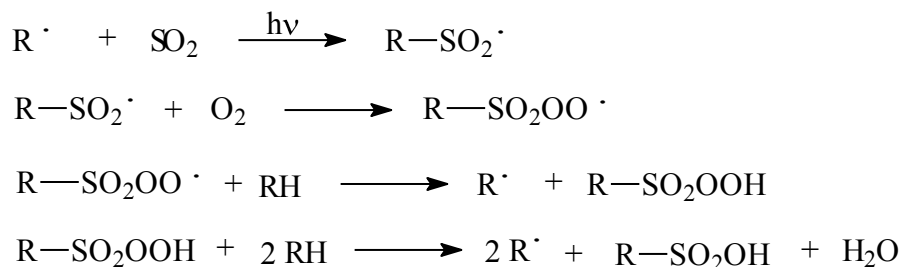
Сульфирование парафиновых углеводородов по реакции электрофильного замещения протекает с трудом, однако алканы легко и гладко сульфируются по реакции радикального замещения (сульфоокисление и сульфохлорирование).

Реакция сульфоокисления - введение сульфогруппы в молекулу парафинового или циклопарафинового углеводорода совместным действием сернистого ангидрида и кислорода.

При действии сернистого ангидрида и кислорода, взятых примерно в эквимольном соотношении, на циклогексан или высшие парафиновые углеводороды при 20—30°C с облучением ультрафиолетовым светом (фотохимическая реакция) происходит образование алкансульфокислот и реакция выражается следующим суммарным уравнением:



Сульфоокисление протекает по цепному радикальному механизму через образование промежуточной алканнадсульфокислоты, которая превращается далее в сульфокислоту по схеме



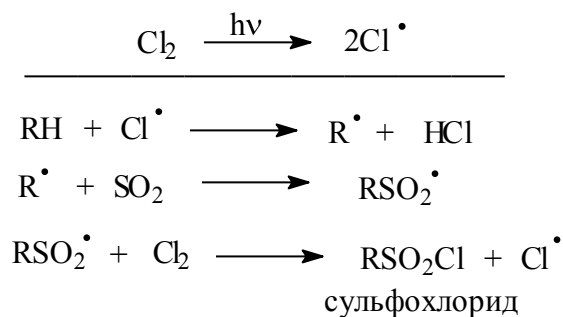
Надсульфокислота неустойчива. При распаде ее в среде углеводорода образуется алкансульфокислота и возникает новый алкилрадикал, который и обуславливает течение дальнейшей цепной реакции.

Начало реакции можно также вызвать озонированным кислородом, небольшим количеством перекиси или кратковременным нагреванием до 80°C. Следует учитывать, что разветвление углеродной цепи заметно снижает скорость реакции.

Сульфирование парафиновых углеводородов сернистым ангидридом может быть достигнуто и при участии другого окислителя — хлора. Замещение атома водорода на сульфохлоридную группу —SO₂Cl, называемое сульфохлорированием (реакция *Рида*, 1936 г.), приводит к образованию алкансульфохлоридов.

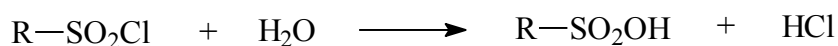
В реакцию фотохимического сульфохлорирования вступают все углеводороды, начиная с метана, при комнатной температуре. Причем замещение атомов водорода у вторичных углеродных атомов на сульфохлоридную группу происходит легче, чем у первичных. Получать этим методом третичные сульфохлориды не удается из-за обрыва реакционных цепей. Побочными продуктами при сульфохлорировании являются продукты хлорирования соответствующего углеводорода. Катализаторами сульфохлорирования (в отсутствие света) служат органические пероксиды.

Реакция сульфохлорирования имеет цепной радикальный механизм S_R. Носителями цепи являются свободные углеводородные радикалы. Механизм этой реакции можно представить следующей схемой:

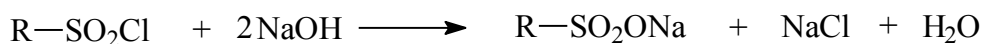


Поскольку при облучении ультрафиолетовым светом хлор реагирует с углеводородами и наряду с сульфохлоридом получают алкилхлориды, то сульфохлорирование проводят при избытке сернистого газа по отношению к хлору в пределах от 1,5 : 1 до 2,5 : 1.

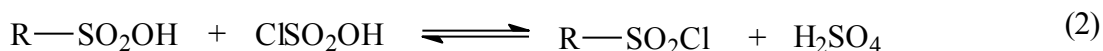
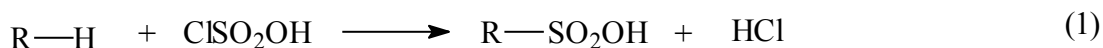
Гидролиз алкансульфохлоридов при нагревании приводит к соответствующим сульфокислотам:



При омылении щелочами алкансульфохлоридов получают натриевые соли алкансульфокислот (сульфонаты):



Хлорсульфоновая кислота реагирует с алканами по двум направлениям, представленным следующими уравнениями реакций:



Первая реакция приводит к образованию соответствующей сульфокислоты и хлористого водорода; вторая реакция является обратимой и приводит к образованию хлорангидрида сульфокислоты (сульfoxлорида) и серной кислоты.

Для проведения первой реакции углеводород растворяют в инертном растворителе и постепенно прибавляют рассчитанное количество хлорсульфоновой кислоты, если нужно — при нагревании. Происходит выделение хлористого водорода, и реакция считается законченной, когда выделение газа прекратится.

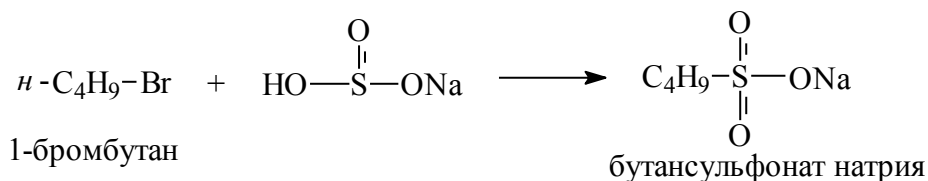
Чтобы сместить равновесие в сторону образования сульfoxлорида и как можно полнее провести реакцию по второму направлению, необходимо применять избыток (50—150%) хлорсульфоновой кислоты.

Для получения сульfoxлоридов можно применять также смесь хлорсульфоновой кислоты и серного ангидрида. Последний вводит сульfoxгруппу по реакции (1), тогда как хлорсульфоновая кислота осуществляет реакцию (2).

Сульфирование парафиновых углеводородов может быть осуществлено и с помощью хлористого сульфурила, который в основном применяется как хлорирующий агент. Реакцию следует проводить при облучении ультрафиолетовым светом в присутствии слабого основания, которое вводят для подавления процесса хлорирования:

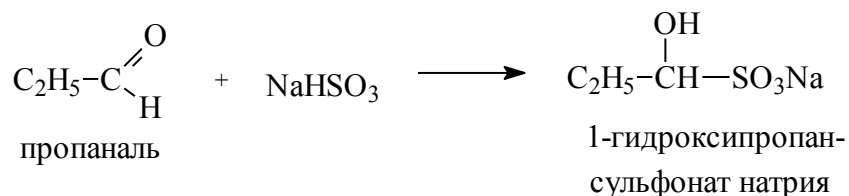


Алкансульфокислоты могут быть легко получены нуклеофильным замещением галогена в галогеналканах действием гидросульфит-иона.



Применение NaHSO_3 обеспечивает количественный выход алкансульфокислоты.

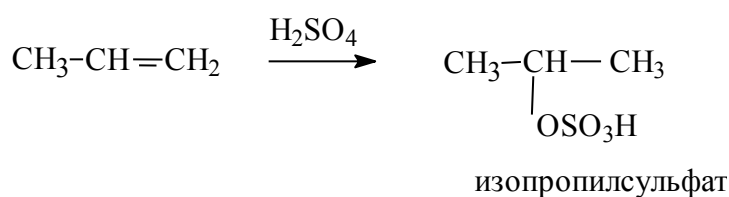
При действии на альдегиды и кетоны гидросульфит-ионом также с высоким выходом образуются α -гидроксисульфоновые кислоты:



СУЛЬФИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ

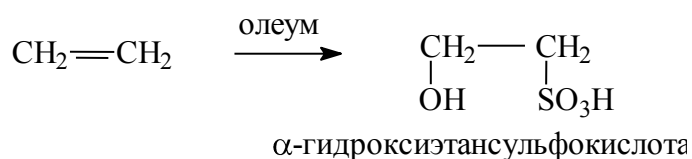
Еще одним важным методом получения сульфокислот алифатического ряда и их производных является действие серной кислоты, олеума или серного ангидрида, а также хлорсульфоновой кислоты на этиленовые углеводороды (т.е. метод прямого сульфирования соединений, содержащих двойную связь $\text{C}=\text{C}$).

В зависимости от характера применяемого сульфлирующего агента и условий, в которых проводится сульфирование непредельного соединения, по кратной связи присоединяются либо $-\text{OSO}_3\text{H}$ и H (при действии концентрированной серной кислоты), либо $-\text{OH}$ и $-\text{SO}_3\text{H}$ (при действии олеума или серного ангидрида). В первом случае продуктом реакции является алкилсерная кислота (алкилсульфат), во втором — α -гидроксисульфокислота:

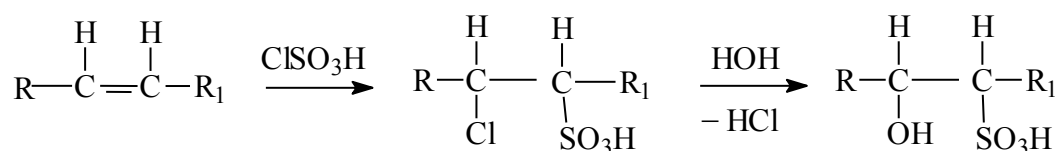


Причем присоединение серной кислоты по двойной связи осуществляется согласно правилу, по которому анион кислоты присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода.

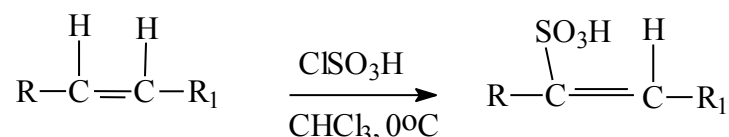
Сульфирование олефинов олеумом протекает по следующей схеме:



В случае применения хлорсульфоновой кислоты образуются также насыщенные α -хлорсульфокислоты, дальнейший гидролиз которых дает α -гидроксисульфокислоты:

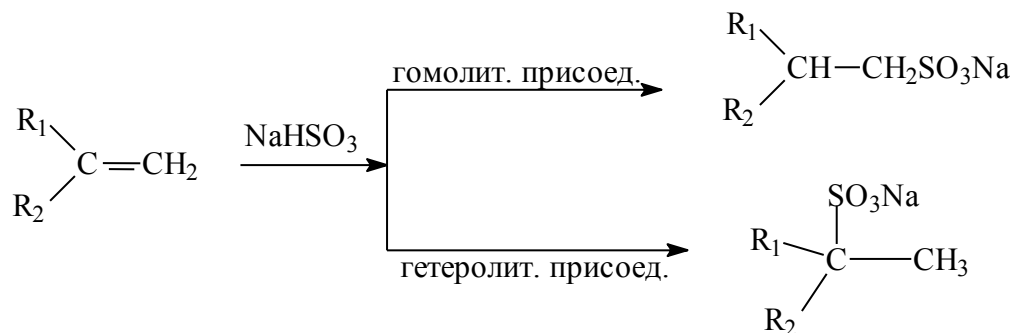


Однако, проводя сульфирование хлорсульфоновой кислотой в среде нейтрального растворителя при 0—5° или применяя комплексно связанный серный ангидрид, можно вводить сульфогруппу на место водорода у атома углерода, связанного двойной связью. В таких случаях непредельная связь сульфируемого соединения остается незатронутой и продуктом реакции является ненасыщенная сульфокислота:

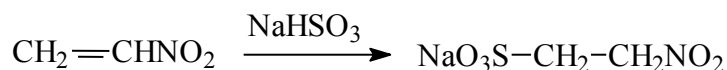


Одним из распространенных методов синтеза сульфонатов является присоединение бисульфитов к ненасыщенным соединениям.

Присоединение бисульфитов к непредельной связи может проходить как по радикальному, так и по ионному механизму в зависимости от условий проведения процесса:



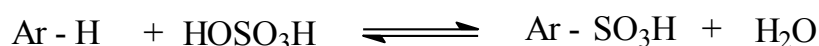
Если непредельная связь в алкенах и алкинах не сопряжена с какой-либо электроотрицательной группой и, таким образом, не активирована, то присоединение идет по гомолитическому механизму (против правила Марковникова) под действием инициаторов радикальных реакций. С активированными субстратами, содержащими электроноакцепторные группы, происходят реакции типа присоединения по Михаэлю:



СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Одно из характерных отличий ароматических углеводородов от парафиновых проявляется в легкости, с какой ароматические углеводороды сульфированы серной кислотой. Для сульфирования ароматических углеводородов используются различные сульфлирующие агенты: серная кислота, олеум, серный ангидрид, хлорсульфоновая кислота и др.

Введение сульфогруппы в ароматическое ядро с помощью серной кислоты может быть представлено в общем виде следующим уравнением:

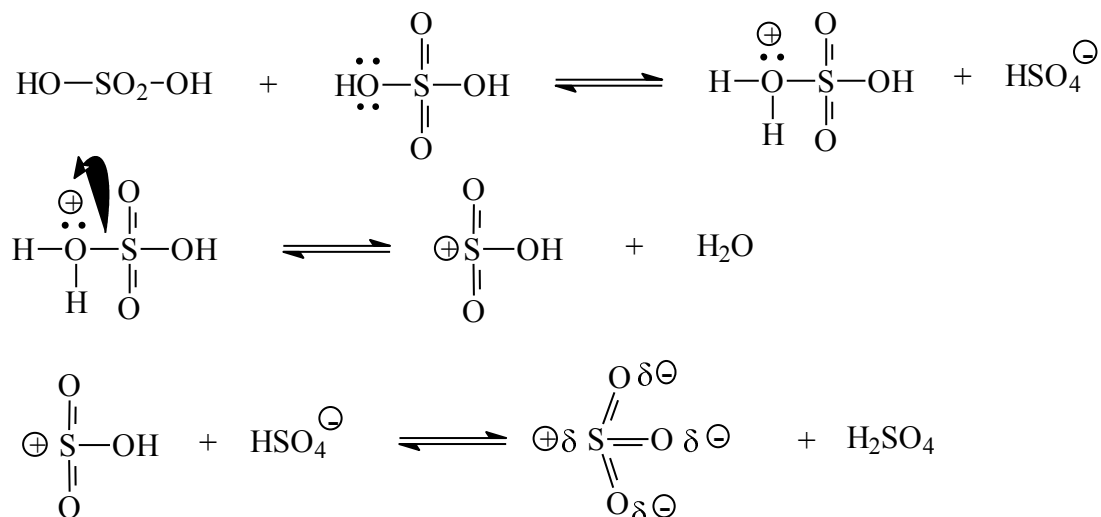


Сульфирование является типичной реакцией электрофильного замещения и подчиняется всем закономерностям, характерным для этого типа реакций.

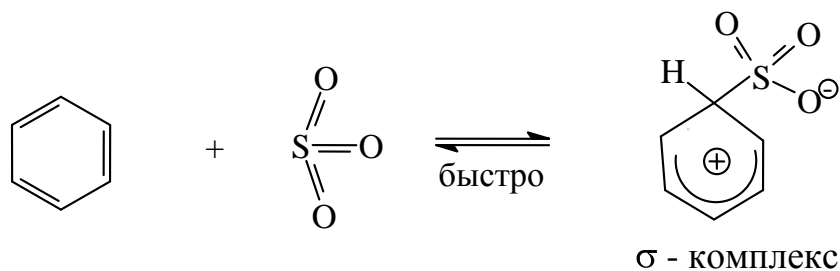
Однако вопрос о точном строении электрофильной частицы, получающейся из серной кислоты и являющейся активным агентом этой реакции, до сих пор строго не решен. Данные кинетических измерений не дают однозначного ответа на этот вопрос, поскольку в водной и безводной серной кислоте содержится большое число потенциальных электрофильных агентов (SO_3 , H_3SO_4^+ , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и др.), относительная концентрация которых зависит от отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3$.

Полагают, что электрофильным агентом при сульфировании концентрированной серной кислотой и моногидратом выступает молекула серного ангидрида SO_3 , и механизм сульфирования может быть представлен, по-видимому, следующим образом.

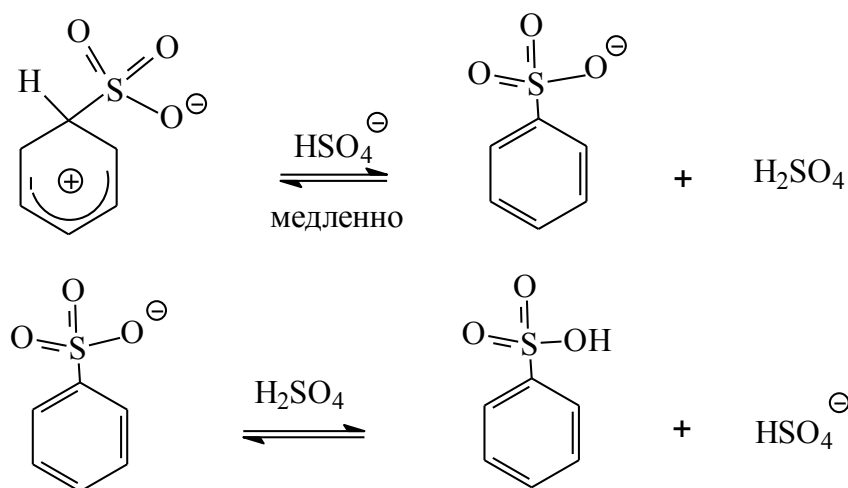
Стадия 1. Образование электрофильного реагента:



Стадия 2. Образование σ – комплекса:



Стадия 3. Выброс протона с образованием продукта замещения идет с участием основания – гидросульфат-иона HSO_4^- :



В теоретическом отношении очень важно выяснить, какая из стадий является более медленной и определяет суммарную скорость реакции. Решение этого вопроса получают, в частности, при изучении **кинетического изотопного эффекта** (КИЭ) реакции. Кинетический изотопный эффект измеряют как отношение константы скорости реакции обычного соединения к константе скорости реакции аналогичного соединения, меченного дейтерием или тритием, например: $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$; $k_{\text{H}} / k_{\text{T}}$. В тех случаях, когда $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$ или $k_{\text{H}} / k_{\text{T}}$ больше 1, считают, что кинетический изотопный эффект наблюдается. Наличие КИЭ свидетельствует о том, что стадия разрыва связи С-Н (отрыв протона от σ -комплекса), по крайней мере частично, влияет на скорость всей реакции. В тех случаях, когда $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$ или $k_{\text{H}} / k_{\text{T}}$ равно 1, считают, что кинетический изотопный эффект отсутствует. Для большинства реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду кинетический изотопный эффект не наблюдается. Это указывает на то, что скоростьюлимитирующей стадией является образование σ -комплекса. Реакция сульфирования отличается небольшим первичным

кинетическим изотопным эффектом дейтерия: $k_H / k_D \approx 2$. Этот факт, по-видимому, объясняется большей стабильностью соответствующего промежуточного σ -комплекса.

Переходное состояние реакции сульфирования имеет несколько иную структуру, отличающуюся от других реакций электрофильного замещения, что определенно связано с обратимостью процесса сульфирования.

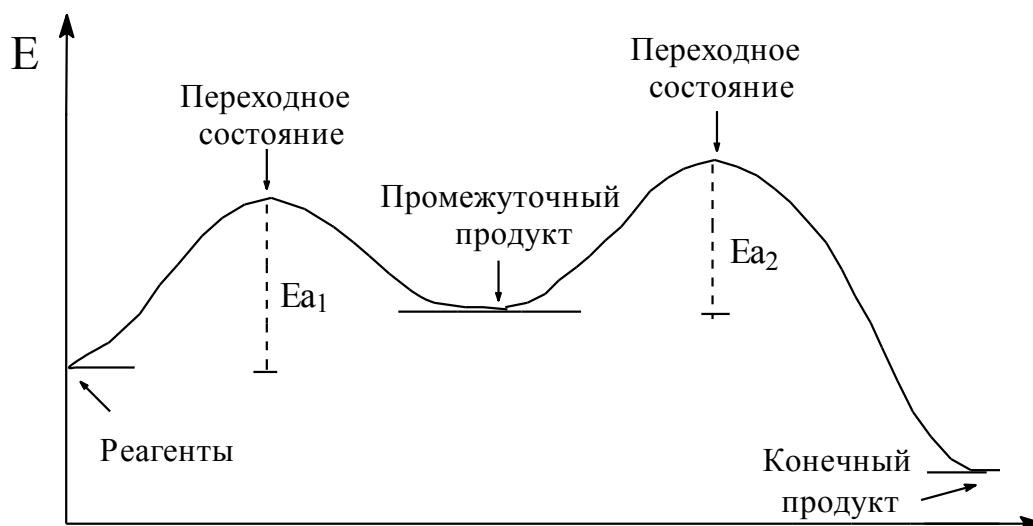


Рис. 1. Диаграмма свободной энергии для реакции, сопровождающейся КИЭ:

E_{a1} – энергия активации образования σ -комплекса;
 E_{a2} – энергия активации для стадии отрыва протона

Приведенная на рис.1 кривая имеет два максимума, между которыми находится σ -комплекс. Первый максимум соответствует энергии, необходимой для образования σ -комплекса, а второй, более высокий, – энергии, необходимой для отрыва протона и образования конечного продукта.

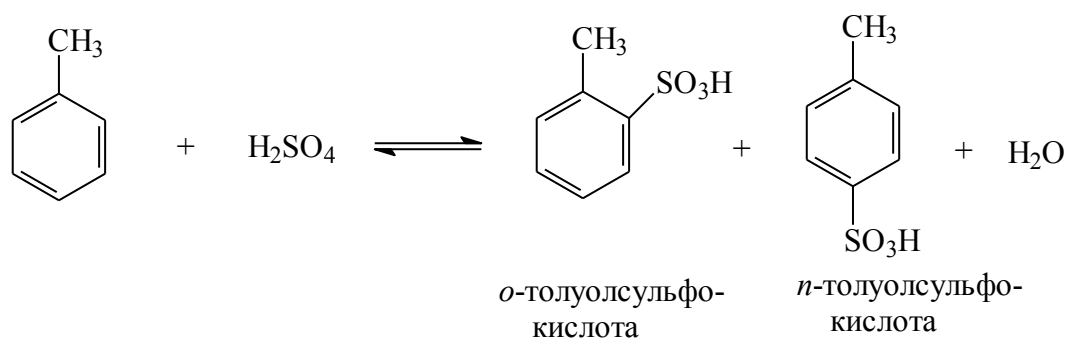
σ -Комплекс в реакции сульфирования представляет собой биполярный ион, в котором скомпенсированы положительный и отрицательный заряды. Тем самым стадия отщепления протона от такого σ -комплекса (стадия 3) несколько замедляется, поэтому лимитирующей стадией реакции сульфирования, в отличие от других реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду, является вероятно не образование σ -комплекса, а стадия депротонирования.

При низкой концентрации серной кислоты основным электрофильным агентом является, вероятно, ион $H_3SO_4^+$. Кинетический изотопный эффект k_H / k_D при низкой концентрации серной кислоты пренебрежимо мал, поэтому стадией,

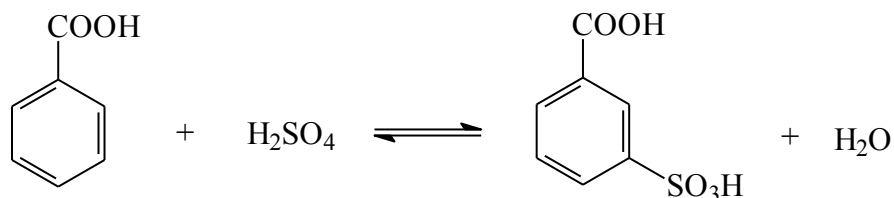
определяющей скоростью реакции, становится уже стадия образования σ -комплекса.

Выбор сульфорирующего агента и условий сульфирования ароматических углеводородов и их производных зависит, прежде всего, от природы сульфируемого вещества и типа заместителей в ароматическом ядре. Наиболее легко сульфируются полициклические ароматические углеводороды (антрацен, фенантрен и др.), труднее – нафталин, еще труднее – бензол. Наличие заместителя в ароматическом ядре влияет как на скорость сульфирования, так и на место вступления сульфогруппы в кольцо. Например, алкилбензолы сульфируются в более мягких условиях, чем бензол, а нитропроизводные – в более жестких, при этом они по-разному ориентируют сульфогруппу в кольцо.

Электронодонорные заместители (I рода) облегчают введение сульфогруппы и являются *орто*-, *пара*-ориентантами. Активирующее действие заместителей в ряду R-, RCONH-, H₂N-, RO-, HO- (где R = Alkyl) возрастает:



Электроноакцепторные заместители (II рода) затрудняют введение сульфогруппы и ориентируют в *мета*-положение. Дезактивирующее действие заместителей в ряду -NO₂, -SO₃H, -COOH, -CHO, -NH₃⁺ падает. Галоиды затрудняют введение сульфогруппы, но являются *орто*-, *пара*-ориентантами:



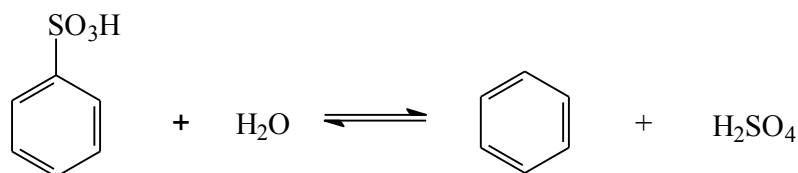
Влияние заместителей в бензольном кольце на направление реакции сульфирования серной кислотой или олеумом и серным ангидридом представлено в таблице.

Влияние заместителей на изомерный состав продуктов сульфирования ароматических соединений

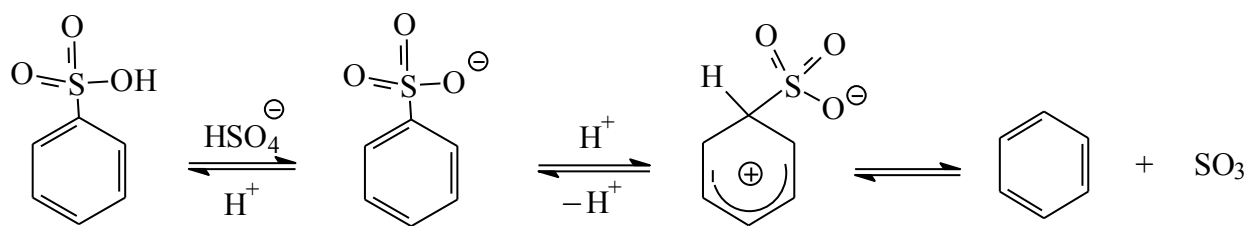
Заместитель	Серная кислота или олеум			Серный ангидрид		
	Состав продуктов реакции, %			Состав продуктов реакции, %		
	орто-	пара-	мета-	орто-	пара-	мета-
NO ₂		3	97			100
SO ₃ H		5	95			100
CHO			100			100
COOH		14	86			100
CCl ₃						100
CHCl ₂	10	60	30			
CH ₃	15	80	5	20	80	
Br	4	96			100	
I	2	98			100	
Cl		100			100	
NHCOCH ₃		100				
OH	15	85				

Серная кислота является мягким сульфорирующим агентом. Она используется для сульфирования ароматических соединений с электронодонорными заместителями или ароматических углеводородов с повышенной реакционной способностью (нафталин, антрацен).

Существенным отличием реакции сульфирования от других реакций электрофильного замещения является ее обратимость, при этом скорость обратной реакции – десульфирования – возрастает по мере снижения концентрации сульфорирующего агента. Вода, выделяющаяся при реакции, не только понижает концентрацию применяемой серной кислоты до предела, при котором сульфирование уже не происходит, но вызывает обратную реакцию — гидролиз образующейся сульфокислоты:



Реакции сульфирования и десульфирования проходят через промежуточное образование одного и того же σ -комплекса:



Скорости сульфирования и десульфирования в определенной степени зависят от строения исходного ароматического соединения. Чем быстрее соединение сульфируется, тем легче десульфируется образовавшаяся сульфокислота. С другой стороны, скорость прямой реакции должна возрастать с увеличением концентрации сульфорирующего агента, а скорость десульфирования — с увеличением содержания воды в реакционной массе. Таким образом, сместить равновесие вправо можно, увеличивая количество и концентрацию серной кислоты, взятой для сульфирования, или же удаляя воду из реакционной массы. Количество сульфорирующего агента, необходимое для проведения реакции, рассчитывают не по стехиометрическому соотношению, а по концентрации серной кислоты (отработанной), которая должна получиться после завершения процесса сульфирования.

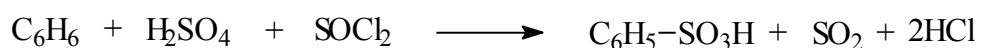
Такую предельную концентрацию серной кислоты, выраженную в процентах SO_3 , при которой она еще способна сульфировать, называют « π сульфирования». Чем выше концентрация исходной кислоты, тем меньше ее понадобится для проведения процесса. Предельная концентрация отработанной серной кислоты различна для различных соединений и зависит от их реакционной способности: чем легче ароматическое соединение вступает в реакцию сульфирования, тем она будет ниже. Так, для моносульфирования бензола $\pi = 66,4$, для нафталина ~ 52 (при 160°C), а для нитробензола ~ 82 .

Как видно, для нитробензола было бы крайне невыгодно вести реакцию, пользуясь серной кислотой, так как потребовались бы очень большие ее количества. В таких случаях для сульфирования применяют олеум или серный ангидрид. Однако следует учитывать, что повышение концентрации сульфорирующего агента может привести к нежелательным побочным эффектам (образование полисульфокислот, сульфонов, окисление реакционной массы и т.д.).

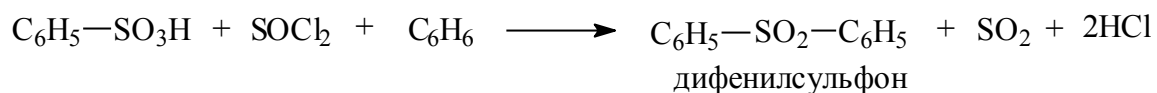
Одним из недостатков сульфирования серной кислотой является использование значительного избытка, что приводит к необходимости затраты больших количеств нейтрализующих средств на стадии выделения продукта и образованию большого количества отходов. Чаще на практике идут по пути

удаления образующейся воды из реакционной массы. Последнее можно осуществить азеотропной отгонкой воды с парами сульфлируемого вещества. Этот метод, называемый **сульфированием в парах**, можно применять при сульфировании летучих ароматических углеводородов, образующих с водой азеотропные смеси (бензол, толуол, ксилолы). При таком ведении процесса следует применять избыток бензола или близкое к рассчитанному количество бензола, если отгоняющийся бензол отделять от воды и возвращать обратно в реакционную смесь.

Иногда для связывания воды используют хлористый тионил. Ароматические углеводороды и арилгалогениды легко и с хорошим выходом сульфированы в присутствии хлористого тионила при комнатной температуре:



При использовании небольшого избытка ароматического соединения и хлористого тионила можно ввести в реакцию практически всю серную кислоту. Однако следует учесть, что если хлористый тионил берется в большом избытке, то диарилсульфон, образующийся обычно в качестве побочного вещества, может стать единственным продуктом реакции:

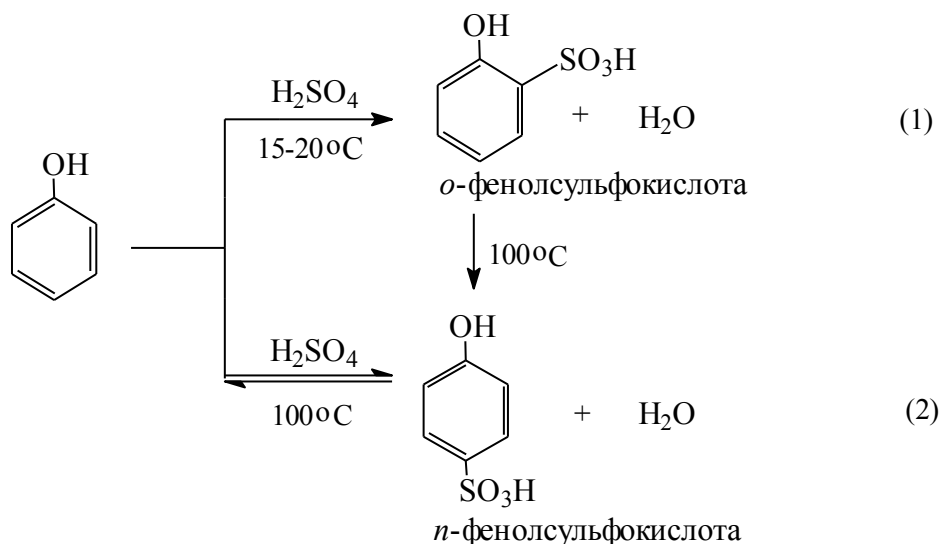


Состав, строение и выход конечных продуктов сульфирования чрезвычайно сильно зависят как от концентрации сульфлирующего агента, соотношения реагентов, так и от температуры и продолжительности ведения процесса.

Повышение температуры не только ускоряет реакцию, но и способствует течению разнообразных побочных процессов: образованию полисульфокислот, сульфонов, реакциям конденсации, реакции окисления.

Весьма часто температурный режим реакции влияет и на место вхождения (*региоселективность*) сульфогруппы в ароматическое ядро. Так, при сульфировании фенола серной кислотой при низкой температуре получается преимущественно *о*-фенолсульфокислота, а при нагревании (100°C) — *п*-фенолсульфокислота. Гидроксильная группа (как заместитель первого рода) в большей степени активизирует замещение в *орто*-положение $k_o > k_n$, и в первый

период времени в сульфомассе преобладает *o*-фенолсульфокислота. Преимущественное образование *орто*-изомера указывает на то, что при низкой температуре реакция сульфирования необратима (действует кинетический фактор).



По мере течения реакции (повышения температуры) концентрация *орто*-изомера уменьшается и накапливается *пара*-изомер, который становится доминирующим продуктом моносульфирования фенола. Объясняется это тем, что скорость десульфирования *орто*-изомера больше, чем *пара*-изомера. За счет десульфирования *орто*-изомер превращается в фенол, который далее медленно сульфировается в более стабильную *n*-фенолсульфокислоту (термодинамический фактор).

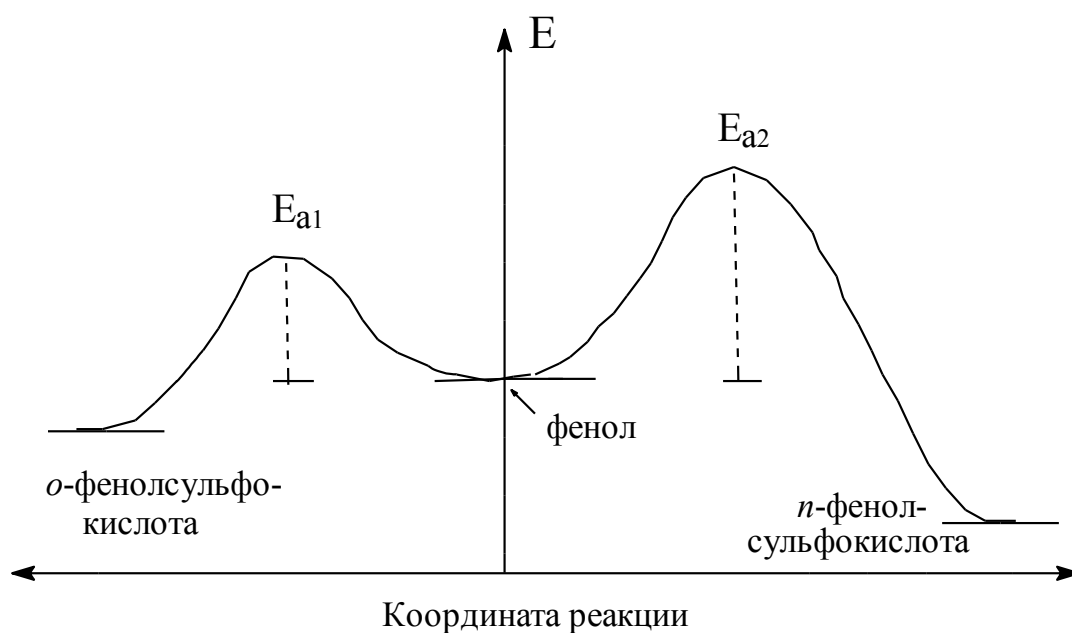
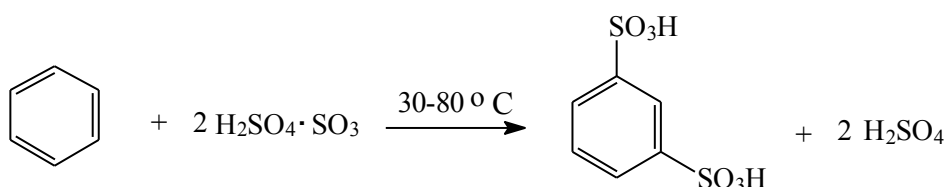


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции сульфирования фенола.

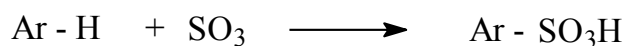
Таким образом, реакция сульфирования подчиняется не кинетическому, а термодинамическому контролю. Соотношение изомеров при изменении температуры меняется не только потому, что константы скорости сульфирования в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения бензольного кольца по-разному меняются с ростом температуры, но и потому, что положение равновесия всех этих процессов также сильно зависит от температуры.

Для сульфирования аренов применяют и другие сульфлирующие агенты: олеум, серный ангидрид, хлорсульфоновую кислоту и др. Преимуществом этих реагентов является исключение обратной реакции десульфирования.

Олеум (обычно 20-25%-ный или 60-65%-ный) как сульфлирующий агент используют при сульфировании малоактивных субстратов или для получения полисульфокислот. Например, *м*-бензолдисульфокислоту получают действием 65%-ного олеума при температуре 30-80°C:



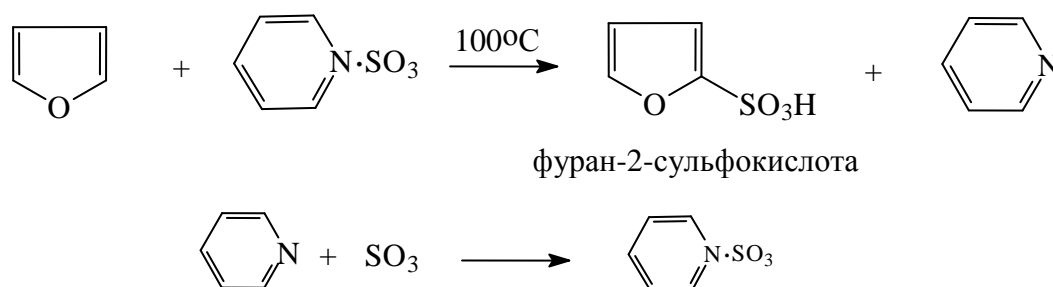
Серный ангидрид является очень энергичным сульфлирующим агентом:



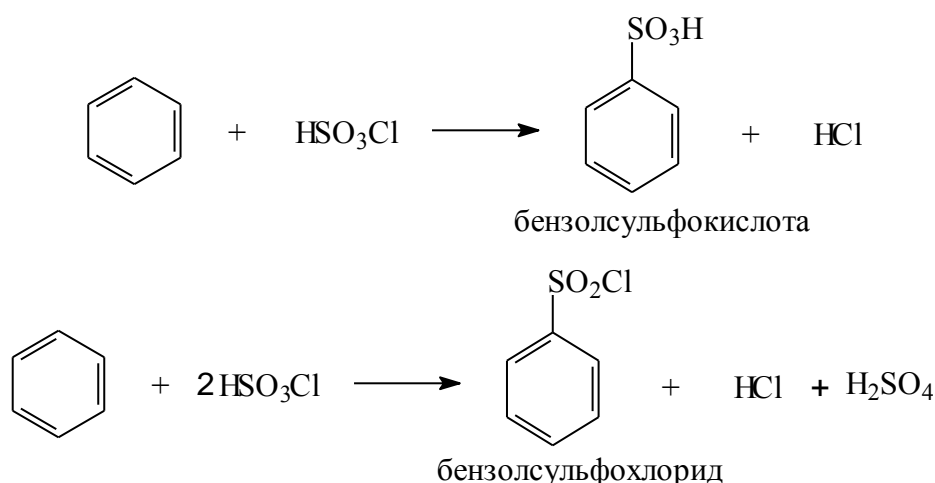
Приведенная схема показывает, что при сульфировании серным ангидридом вода не образуется и реакция необратима. Следует учесть, что эта реакция является сильно экзотермической (217 кДж/моль), возникает проблема отвода тепла и процесс может сопровождаться нежелательными побочными реакциями (образованием сульфонов и т.д.), поэтому часто используют растворы серного ангидрида в инертных растворителях – дихлорэтане или метиленхлориде. В этом случае сульфирование может быть проведено без деструкции субстрата, возникающей вследствие высокой температуры и кислотности среды.

Комплексы серного ангидрида с диоксаном (диоксансульфотриоксид) и пиридином (пиридинсульфотриоксид) являются удобными и мягкими сульфлирующими агентами. Они используются для сульфирования пятичленных гетероароматических соединений, которые под действием обычных сульфлирующих агентов осмоляются. Эти комплексные соединения легко отдают SO_3 , а растворитель (диоксан или пиридин) после отделения сульфопродукта может повторно использоваться в процессе сульфирования. Так, сульфирование

фурана проводят при температуре 100°C в течение 8-10 ч с использованием избытка пиридинсульфотриоксида:



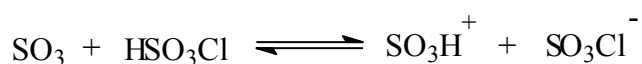
Важное место среди сульфлирующих агентов ароматических углеводородов занимает хлорсульфоновая кислота. Применение этого реагента позволяет получать в зависимости от условий проведения процесса либо сульфокислоты, либо их хлорангидриды (сульфохлориды):



Хлорсульфоновая кислота является очень сильным сульфлирующим агентом, так как имеет место взаимодействие субстрата не только с серным ангидридом



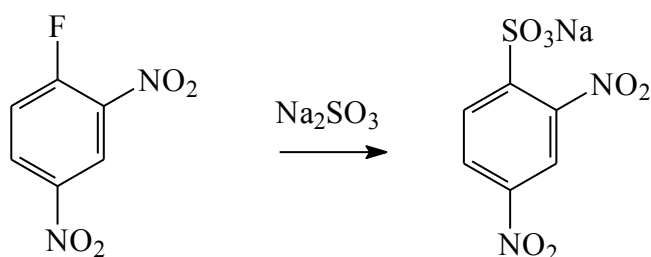
но и с катионом HSO_3^+



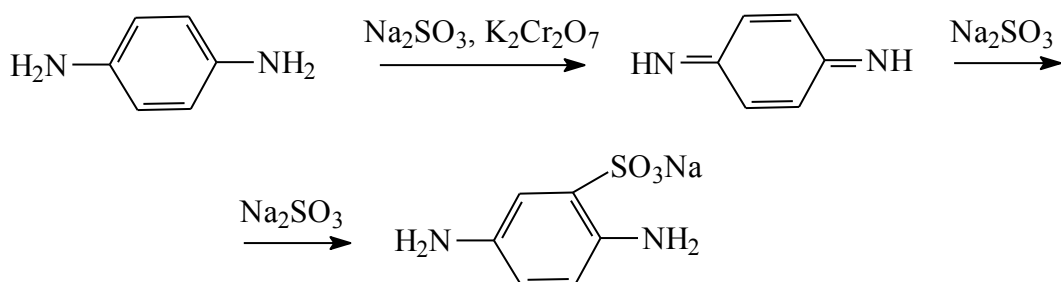
Образование SO_3 за счет диссоциации HSO_3Cl проходит очень легко, и концентрация триоксида серы высока, а дополнительно образующийся HSO_3^+ является более активным реагентом, чем SO_3 .

Для образования сульфокислот следует использовать эквимольное по отношению к субстрату количество хлорсульфоновой кислоты, так как при использовании избытка HSO_3Cl образуются хлорангидриды сульфоновых кислот (сульfoxлориды). Такой метод неудобен вследствие образования вязкой реакционной массы и выделения газообразного HCl , поэтому реакцию предпочитают проводить в среде инертного растворителя (метиленхлорид, дихлорэтан, хлороформ и т. п.) без избытка хлорсульфоновой кислоты. В этом случае реакция практически не осложнена образованием сульfoxлоридов и сульfoxонов, и целевые продукты могут быть получены с высоким выходом.

Введение сульfoxогруппы в ароматическое ядро возможно с помощью сульfoxитов, выступающих в качестве нуклеофилов в реакциях замещения с активированными ароматическими субстратами:



Фенолы, ароматические амины и хинолины реагируют с сульfoxит-ионом (часто в присутствии окислителя) с образованием сульфокислот. В этих случаях, вероятно, происходят реакции присоединения к хиноидным формам исходных субстратов. Например, *n*-фенилендиамин в отсутствие окислителя с бисульfoxитом не реагирует, а при его наличии реагирует легко и с высоким выходом, что объясняют промежуточным образованием хинондиимина:

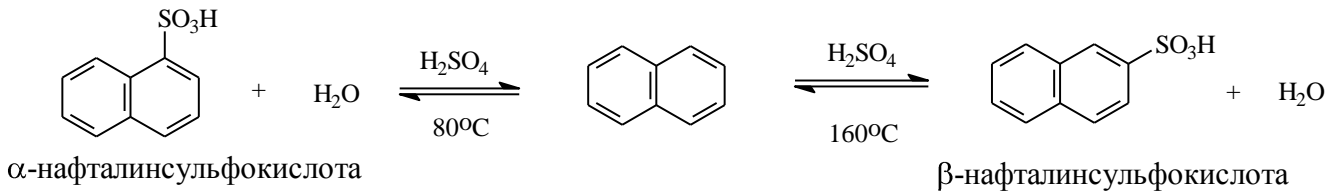


Ароматические сульфокислоты можно получать замещением диазогруппы при обработке солей диазония диоксидом серы в присутствии хлорида меди (II) и последующим гидролизом образующихся сульfoxлоридов:



СУЛЬФИРОВАНИЕ НАФТАЛИНА

Направление реакции сульфирования нафталина в основном зависит от температуры. Продуктами моносulfирования нафталина являются две изомерные сульфокислоты - α -нафталинсульфокислота и β -нафталинсульфокислота:



На количественное соотношение образующихся изомерных сульфокислот также влияет температура, но ни при каких условиях ни одна из них не получается без примеси другой.

Так, при 80°C основным продуктом является α -нафталинсульфокислота, так как энергия активации ее образования ниже, чем энергия активации образования β -нафталинсульфокислоты (рис.3), и равновесия между двумя этими кислотами при этой температуре нет (*кинетически контролируемый процесс*).

При 160°C реакция быстрее достигает химического равновесия, и α -нафталинсульфокислота превращается в β -нафталинсульфокислоту. Это превращение не является непосредственной изомеризацией: оно идет путем десульфирования, т.е. гидролитического отщепления сульфогруппы, и последующего сульфирования нафталина образующейся серной кислотой. Так как реакция сульфирования обратима, то образуется термодинамически более стабильный в условиях реакции продукт из участвовавших в равновесии (*термодинамически контролируемый процесс*).

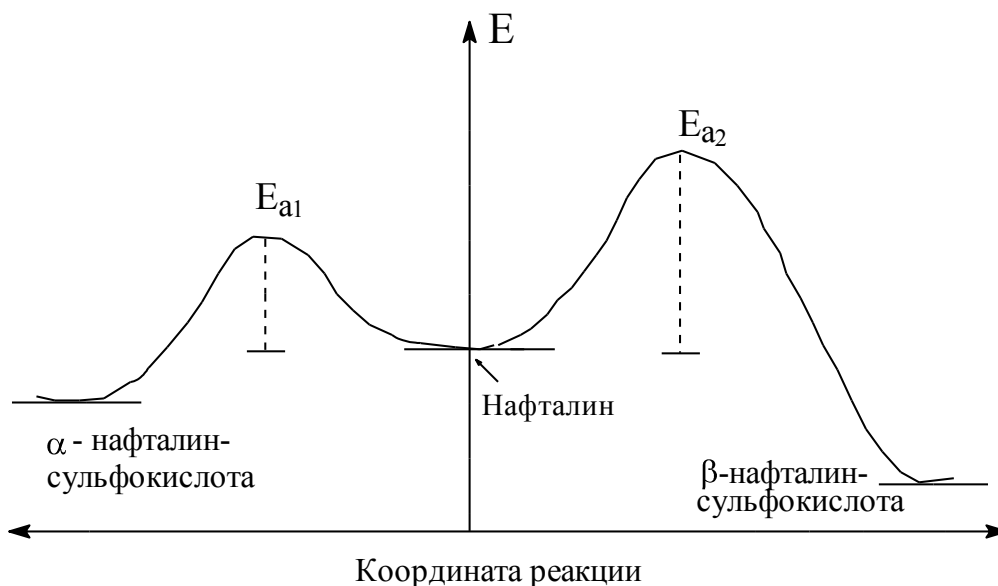
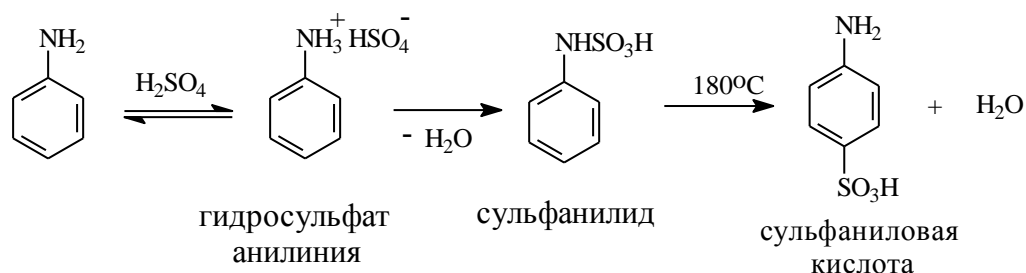


Рис.3. Энергетическая диаграмма моносulfирования нафталина.

СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Сульфирование первичных ароматических аминов проводят или методом «запекания» эквимольных количеств амина и концентрированной серной кислоты, или длительным нагреванием амина с избытком серной кислоты.

Реакция идет таким образом, что вначале с отщеплением воды образуется арилсульфаминавая кислота, которая далее изомеризуется с переходом сульфогруппы от азота в *орто*- или *пара*-положение ароматического кольца, что зависит от температуры, при которой ведется процесс. Например, сульфаниловая кислота образуется по следующей схеме:

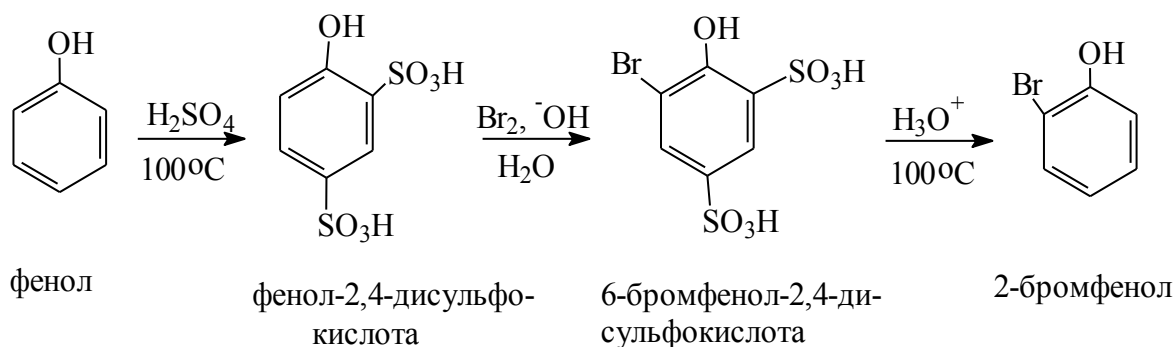


Поскольку сульфирование - обратимый процесс, то можно предположить, что *пара*-изомер образуется как термодинамически наиболее устойчивый изомер.

Сульфирование методом «запекания» проводят в фарфоровом тигле нагреванием при температуре 180-190°C до тех пор, пока проба сульфомассы, нейтрализованная раствором щелочи, не перестанет выделять анилин.

Сульфирование аминов с использованием избытка серной кислоты проводят в круглодонной колбе на масляной бане при температуре 180-190°C. Конец сульфирования определяют тем же способом, что и в методе «запекания».

На практике в схемах направленного синтеза замещенных аренов часто используют введение сульфогруппы в ароматическое кольцо в качестве **защитной функциональной группы**. Это связано с тем, что ароматические сульфокислоты в водном растворе при 100-170°C способны легко десульфироваться с образованием ароматических углеводородов. Например:



После окончания синтеза сульфогруппу легко удаляют нагреванием продукта в разбавленной серной кислоте.

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ СУЛЬФОКИСЛОТ

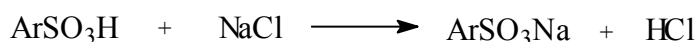
Ароматические сульфокислоты, подобно серной кислоте, являются сильными кислотами. Они хорошо растворимы в серной кислоте, воде и очень гигроскопичны. Большинство из них не имеет четкой температуры кипения или плавления, так как при сильном нагревании они разлагаются и обугливаются. Кроме того, при выделении свободных сульфокислот очень трудно освободиться от неорганических примесей. Эти факторы значительно затрудняют выделение сульфокислот в свободном состоянии и их идентификацию.

Для выделения свободной сульфокислоты реакционную массу сначала разбавляют водой, а затем для снижения растворимости сульфокислоты добавляют концентрированную соляную кислоту. При охлаждении происходит кристаллизация сульфокислоты, чаще в виде гидрата.

Однако прямое выделение свободных сульфокислот из реакционной массы производят очень редко. В большинстве случаев сульфокислоты выделяют в виде солей. Для этой цели используют два наиболее распространенных способа - высаливания и известкования. В качестве нейтрализующих агентов применяют соду, мел, известь, сульфит натрия и щелочь. Наиболее распространенным методом выделения является высаливание хлоридом натрия. Из других солей для высаливания применяют сульфаты натрия и магния.

МЕТОД ВЫСАЛИВАНИЯ

Разбавленную водой сульфомассу частично нейтрализуют бикарбонатом натрия, нагревают до кипения, добавляют хлористый натрий до получения насыщенного раствора и раствор оставляют стоять для кристаллизации:

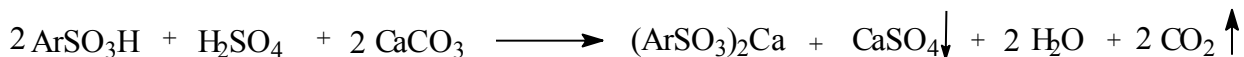


При высаливании солей сульфокислот с небольшим молекулярным весом требуется большой избыток хлористого натрия, что приводит к значительному загрязнению продукта. В таком случае чистый сульфонат можно получить перекристаллизацией из спиртов, в которых натриевые соли низших сульфокислот умеренно растворимы. Натриевые соли высокомолекулярных сульфокислот (которые нерастворимы в спиртах) в чистом виде получают повторным высаливанием из водных растворов, но вместо хлористого натрия используют

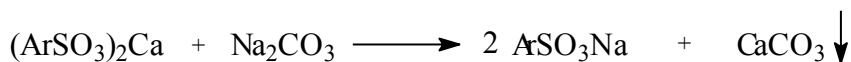
ацетат натрия. Полученный сульфонат многократно промывают кипящим метиловым спиртом для удаления остатка ацетата натрия.

МЕТОД ИЗВЕСТКОВАНИЯ

Разбавленную водой сульфомассу нагревают до 60-70°C и нейтрализуют добавлением мела (тонко измельченного) или извести, оставляя pH раствора слабокислой (для получения легко фильтрующейся формы осадка). Эта форма соответствует дигидрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс):



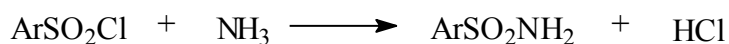
Гипс отфильтровывают, а фильтрат титруют по фенолфталеину раствором карбоната натрия:



Выпавший осадок карбоната кальция отделяют, фильтрат концентрируют выпариванием до начала кристаллизации.

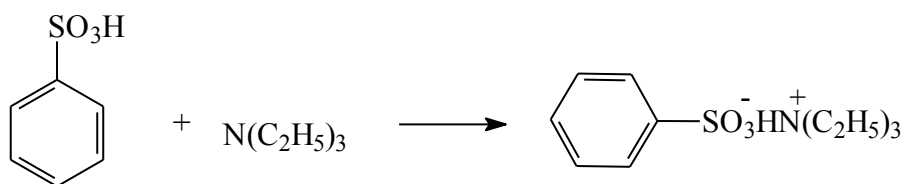
ИДЕНТИФИКАЦИЯ СУЛЬФОКИСЛОТ

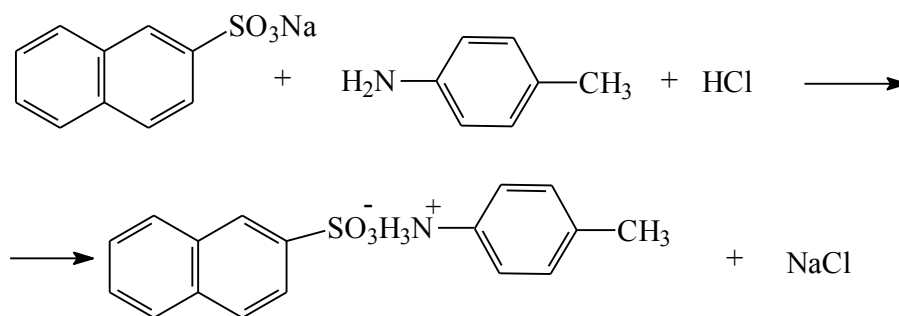
Доказательство строения сульфокислот представляет не меньшую трудность, чем их выделение из реакционной массы в свободном состоянии. Сульфокислоты, как правило, получают в виде солей щелочных или щелочно-земельных металлов, которые в основном хорошо растворимы в воде и не имеют характерных точек плавления. Поэтому для косвенной идентификации сульфокислоты переводят в соответствующие сульфохлориды и сульфамиды:



Выделение и идентификация последних обычно не вызывают затруднений.

Удобным методом идентификации является получение солей сульфокислот с органическими основаниями, имеющих определенные температуры плавления. Для этих целей используют *n*-толуидин, триэтиламин и др.:





Сульфокислоты идентифицируют также по полосам поглощения (в ИК-спектрах) симметричных и антисимметричных колебаний группы SO_2 и SO сульфокислот и их различных производных – сульфогалогенидов, сульфамидов, эфиров и др. (см. приложение).

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФОКИСЛОТ

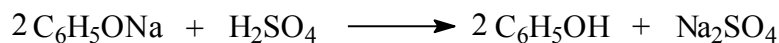
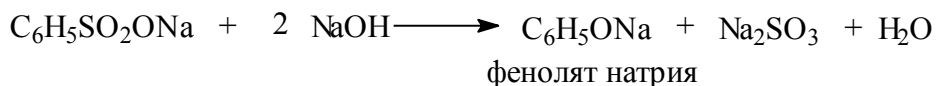
Сульфокислоты – бесцветные, чаще всего кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, гигроскопичны и обладают ярко выраженным кислотным характером. Ароматические сульфокислоты по силе близки к минеральным. Значения pK_a сульфокислот изменяются в том же интервале (-5,0) (-8,0), что и значения pK_a сильных минеральных кислот. В разбавленных водных растворах они практически полностью диссоциированы. Тепловой эффект нейтрализации ароматических сульфокислот - 58,1 кДж/г-экв.

Наиболее сильной из изученных сульфокислот является трифторметансульфокислота, которая по силе сравнима с фторсульфоновой кислотой и способна протонировать серную кислоту.

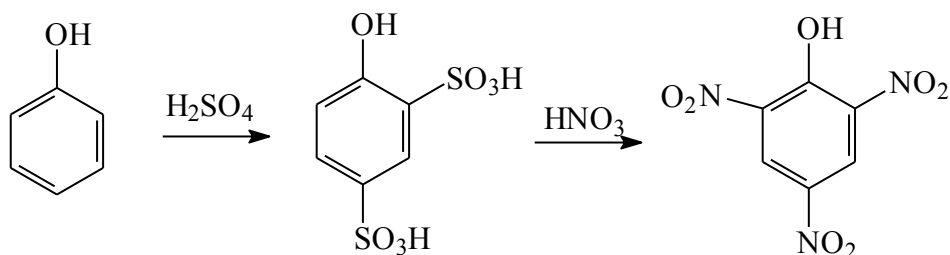
Сульфокислоты ароматического ряда имеют большое значение для промышленности, где они широко применяются для получения промежуточных продуктов в производстве органических красителей, а также для синтеза поверхностно-активных веществ, сульфамидных препаратов и других физиологически активных соединений.

Это обусловлено таким весьма важным их свойством, как способность обменивать сульфогруппу на другие функциональные группы, непосредственное введение которых в молекулу было бы более затруднительным или даже невозможным. Путем замещения сульфогруппы в ароматических соединениях можно получать соответствующие нитро-, галоид-, окси- и аминосоединения.

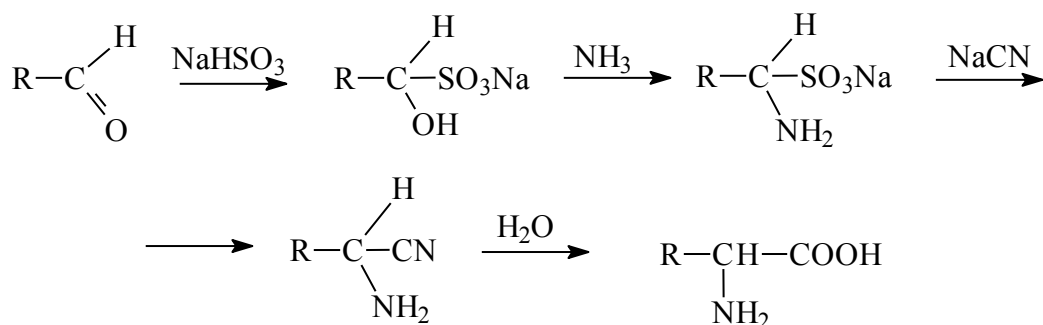
Например, при сплавлении солей сульфокислот с твердыми щелочами образуются феноляты:



Замещение сульфогруппы на нитрогруппу используется при получении пикриновой кислоты:



По методу Бухерера из бисульфитных соединений альдегидов получают α-аминокислоты по следующей схеме:



Другим важным свойством сульфогруппы является ее способность повышать растворимость соединения в водных растворах. Поэтому сульфированию подвергают не только незамещенные углеводороды или соединения, уже имеющие функциональные группы, но и готовые красители, чтобы повысить их растворимость или придать им кислотный характер.

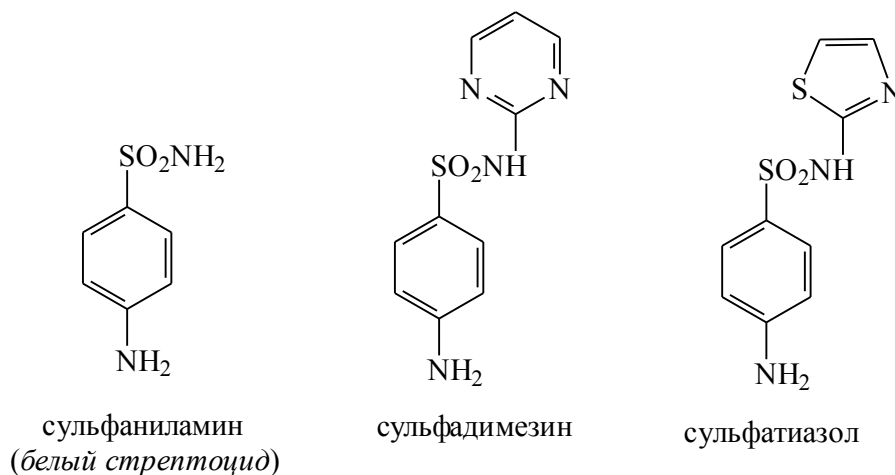
Промышленное значение имеют и сульфокислоты, образующиеся при сульфировании алкилбензолов, получаемых алкилированием бензола полимером пропилена (~C₁₂) или олефинами с C₁₀—C₁₄. Натриевые соли сульфокислот (сульфонаты) таких алкилбензолов, называемые также мерзольятами, являются мощными средствами (детергентами), устойчивыми к жесткой воде, к щелочным и кислым растворам.

Щелочные соли сульфокислот, полученных из парафиновых углеводородов с C₁₄—C₂₂, применяются как составные части мыла и для производства стиральных порошков.

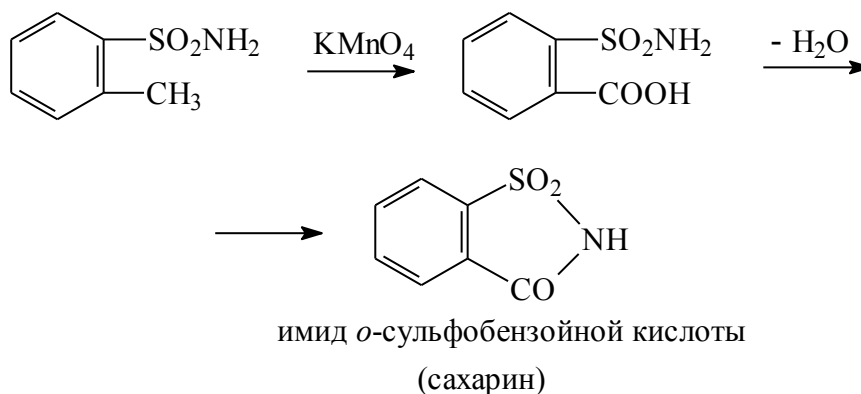
Сульфокислоты пропилена, трихлорэтилена, циклогексана, бутилнафталина, олеиновой кислоты и другие применяются как смачивающие и эмульгирующие

агенты (поверхностно-активные вещества).

Амиды сульфаниловой кислоты и некоторые родственные соединения нашли широкое применение в медицине и представляют собой большую группу лекарственных средств, называемых *сульфамидными препаратами*. В настоящее время во врачебной практике применяется несколько десятков сульфамидных препаратов:



Сахарин – заменитель сахара для больных сахарным диабетом – получают окислением *o*-толуолсульфамида и последующей дегидратацией *o*-сульфаминобензойной кислоты:



Сульфокислоты являются промежуточными веществами в синтезе ряда химико-фармацевтических препаратов (диазолин, анальгин и др.).

Многие поверхностно-активные вещества, содержащие сульфогруппу (сульфо-ПАВ), обладают сильным антимикробным действием и способны усиливать действие антибиотиков и сульфамидных препаратов.

В ряде случаев сульфогруппу вводят в состав лекарственных препаратов для придания им большей растворимости в воде. Это способствует снижению токсичности, придает препарату несколько иную биологическую активность, а также создает предпосылки для получения *инъекционных* лекарственных форм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

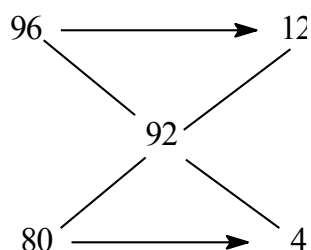
Часто в производственной и лабораторной практике возникает необходимость приготовления сульфлирующих кислот различной концентрации и определения концентрации кислоты после проведения процесса сульфирования (т.е. отработанной кислоты).

Для решения задачи на смешивание серной кислоты различной концентрации или серной кислоты и олеума используют правило креста.

ПРАВИЛО КРЕСТА

Например, необходимо получить 100 г серной кислоты с концентрацией 92% из 96%-ной и 80%-ной серной кислоты. В каких соотношениях и количествах их смешивают?

Составляют схему



Слева в схеме проставляют значения концентраций составляющих кислот, а в центре – концентрацию получаемой кислоты. Затем справа на продолжении перекрещивающихся линий ставят разность (т.е. $96-92=4$ и $92-80=12$). Полученные результаты означают, что для приготовления 92%-ной серной кислоты необходимо взять 4 вес.ч. 80%-ной серной серной кислоты и 12 вес.ч. 96%-ной серной кислоты. Так как необходимо приготовить 100 г 92%-ной кислоты, то следует взять 96%-ной кислоты

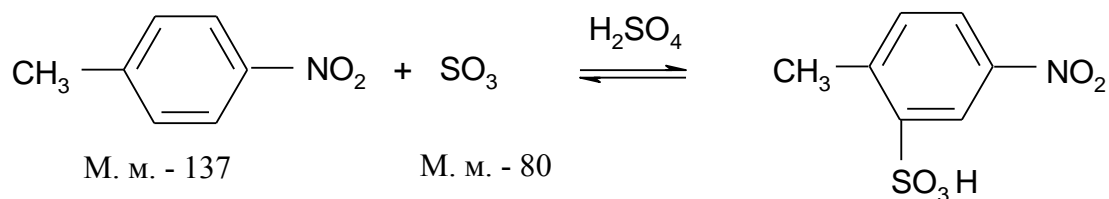
$$\frac{100 \cdot 12}{12 + 4} = 75 \text{ г,}$$

$$\text{а } 80\text{-ной кислоты } 100 - 75 = 25 \text{ г.}$$

Итак, для приготовления 100 г 92%-ной серной кислоты, следует взять 75 г 96%-ной серной кислоты и 25 г 80%-ной серной кислоты.

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ КИСЛОТЫ

Методику расчета рассмотрим на конкретном примере: определить концентрацию отработанной кислоты, которая образуется после сульфирования 30 г *n*-нитротолуола 120 граммами 20 %-ного олеума по уравнению:



Подсчитаем, сколько граммов SO_3 необходимо для сульфирования 30 г *n*-нитротолуола:

$$\begin{array}{l} 137 - 80 \\ 30 - X \end{array} \quad X = \frac{30 \cdot 80}{137} = 17,5 \text{ г.}$$

Подсчитаем, сколько свободного SO_3 содержится во взятом количестве олеума (т.е. в 120 г):

$$\begin{array}{l} 100 - 20 \\ 120 - X \end{array} \quad X = \frac{120 \cdot 20}{100} = 24 \text{ г.}$$

Следовательно, после исчерпывающего моносulfирования *n*-нитротолуола в отработанной кислоте останется свободного SO_3 :

$$24 \text{ г} - 17,5 \text{ г} = 6,5 \text{ г.}$$

Находим вес оставшейся кислоты:

$$120 \text{ г} - 17,5 \text{ г} = 102,5 \text{ г.}$$

Находим концентрацию отработанной кислоты:

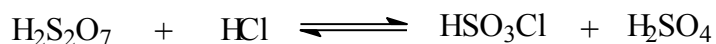
102,5 г кислоты содержат 6,5 г свободного SO_3

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г} - X \\ X = \frac{6,5 \cdot 100}{102,5} = 6,34 \text{ г.} \end{array}$$

Таким образом, после исчерпывающего сульфирования 30 г *n*-нитротолуола 120 г 20 %-ного олеума отработанная кислота будет представлять собой 6,34 %-ный олеум.

Приготовление хлорсульфоновой кислоты

Хлорсульфоновую кислоту готовят из олеума и хлористого водорода.



Реактивы: олеум (38-42%-ный), хлористый водород (сухой).

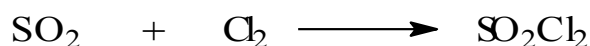
(Работу проводить в вытяжном шкафу! Работать следует в очках и резиновых перчатках.)

В колбу для перегонки, соединенную с холодильником и приемной колбой, охлаждаемой льдом, помещают 38-42%-ный олеум и пропускают сухой хлористый водород до полного насыщения. Образовавшуюся хлорсульфоновую кислоту отгоняют. Дистиллят, обычно слабоокрашенный, очищают перегонкой. Почти вся хлорсульфоновая кислота перегоняется при 148-158°C. Перегонку следует проводить в приборе на шлифах.

Выход - около 98%.

Приготовление хлористого сульфурила

Препарат получают взаимодействием сернистого ангидрида с хлором в присутствии камфоры как катализатора:



Реактивы: сернистый ангидрид, хлор, камфора – 10 г.

Посуда и оборудование: плоскодонная колба на 250-500 мл, колба Вюрца, термометр, водяная баня, лед.

(Работу проводить в вытяжном шкафу! Работать следует в очках и резиновых перчатках.)

В колбу емкостью 250-500 мл вносят 10 г грубо измельченной камфоры (примечание 1) и закрывают колбу пробкой, через которую проходят газоподводящая трубка, доходящая почти до дна колбы, и газоотводная трубка, оканчивающаяся сразу под пробкой.

Колбу помещают в лед и пропускают газообразный SO_2 , высушенный серной кислотой. Камфора, абсорбируя газ, образует жидкий раствор. Когда камфора почти насытится (1 вес. ч. камфоры абсорбирует при 725 мм рт. ст. около 0,88 вес. ч. SO_2), прекращают ток SO_2 и подают сухой хлор, который быстро поглощается жидкостью, обесцвечиваясь при этом. После насыщения

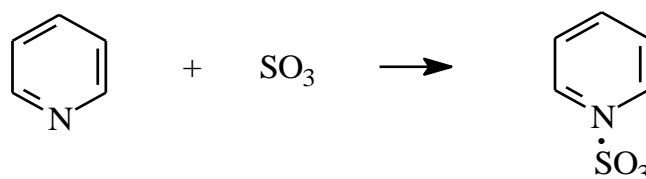
хлором снова пропускают SO_2 , а затем хлор. Когда будет получено 30 г SO_2Cl_2 (примечание 2), то, установив на газоподводящей трубке тройник, пропускают в колбу SO_2 и Cl_2 одновременно, регулируя скорости газа так, чтобы жидкость в колбе не окрашивалась в зеленый цвет. В этих условиях реакция протекает быстро и спокойно.

Полученный препарат перегоняют из колбы Вюрца на водяной бане при 69-70°C. После первой перегонки продукт содержит примесь камфоры, повторной перегонкой получают вполне чистый препарат.

Примечание.

1. Навеска камфоры должна составлять около 2% от массыготавливаемого хлористого сульфурла.
2. Реакционную колбу перед началом синтеза можно установить на технические весы, тогда ход процесса удобно контролировать по привесу реакционной смеси.

Приготовление пиридинсульфотриоксида



Реактивы: олеум (65%) – 50 мл, четыреххлористый углерод – 25 мл, пиридин 7,9 г (0.1 моль).

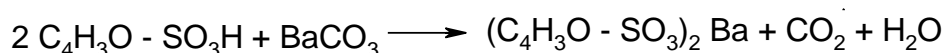
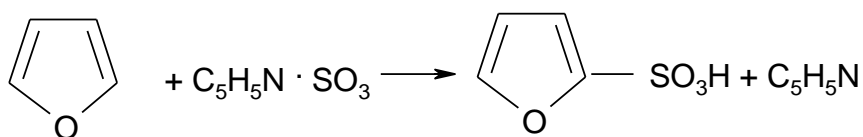
Посуда и оборудование: круглодонная колба вместимостью 100 мл, воздушный холодильник, плоскодонная колба вместимостью 50 мл, аллонж, трехгорлая колба, капельная воронка, механическая мешалка, термометр.

1. В колбу для перегонки с нисходящим воздушным холодильником помещают 50 мл 60-65%-ного олеума (или 120 мл 25%-ного олеума). В колбу-приемник помещают 20-25 мл чистого четыреххлористого углерода, взвешивают и подставляют так, чтобы аллонж был погружен в жидкость. Затем, нагревая колбу на воздушной бане, отгоняют серный ангидрид в четыреххлористый углерод до привеса 8 г в приемнике.

2. При перемешивании и хорошем охлаждении к раствору 8 г (0.1 моль) серного ангидрида в четыреххлористом углероде (0.3 моль) прибавляют 7,9 г (0.1 моль) сухого пиридина. Температура не должна подниматься выше 15°C. Конец реакции определяют по исчезновению кислой реакции (по Конго). Образующийся

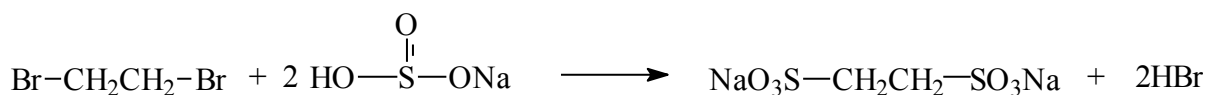
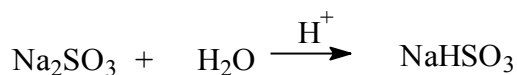
продукт отфильтровывают, промывают для удаления незначительных количеств пиридинсульфата небольшим количеством ледяной воды, затем четыреххлористым углеродом и сушат. Выход пиридинсульфотриоксида составляет 90% от теории.

Фуран-2-сульфо кислота



В толстостенную трубку помещают 1,9 г чистого фурана ($t_{\text{кип.}} - 31,5^\circ\text{C}$) и 13,4 г пиридинсульфотриоксида и нагревают 8-10 ч при 100°C . Затем реакционную массу обрабатывают в течение 30-40 мин водным настоем BaCO_3 и фильтруют в горячем состоянии. Фильтрат упаривают и сульфонат бария осаждают этиловым спиртом. Выход продукта - 70-90 % от теории.

1,2-Этандисульфокислота (динатриевая соль)



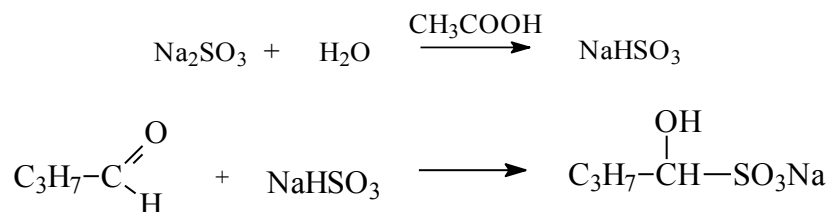
Реактивы: сульфит натрия Na_2SO_3 – 13.4 г (0.1 моль); вода – 45 мл; 1,2-дибромэтан – 10 г (0.05 моль).

Посуда и оборудование: трехгорлая колба на 100 мл, капельная воронка, механическая мешалка, термометр.

К раствору сульфита натрия (13.4 г, 0.1 моль) в 45 мл воды при перемешивании прибавляют по каплям в течение 45 мин 1,2-дибромэтан (10 г, 0.05 моль). Гидросульфит натрия образуется непосредственно в реакционной массе (*in situ*) в процессе проведения реакции. При смешении и после смешения в течение 1 ч поддерживают слабое кипение реакционной массы. К окончанию кипячения органический слой исчезает. Смесь охлаждают, выпавшие кристаллы

отфильтровывают и сушат. Продукт очищают перекристаллизацией из воды. Выход динатриевой соли 1,2-этандисульфокислоты - 10.9 г (87%).

1-Гидроксипропансульфонат натрия

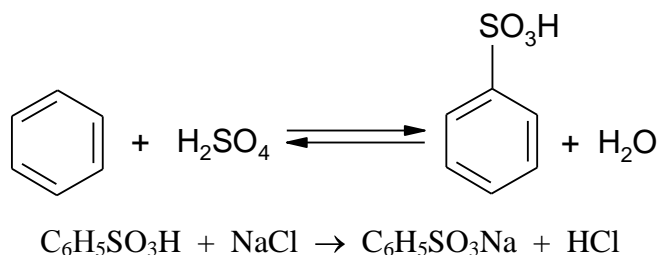


Реактивы: сульфит натрия Na_2SO_3 – 26.8 г (0.2 моль); уксусная кислота – 12 г (0.2 моль); вода – 90 мл; масляный альдегид – 7.2 г (0.1 моль); этиловый спирт.

Посуда и оборудование: колба на 250 мл, механическая мешалка, капельная воронка.

К раствору сульфита натрия 26.8 г (0.2 моль) в 90 мл воды и 12 г (0.2 моль) уксусной кислоты прибавляют при перемешивании масляный альдегид 7.2 г, (0.1 моль). Затем реакционную массу нагревают на воздушной бане в течение 1 ч. Если органический слой не исчезает, то добавляют 30 мл этилового спирта. Реакционную смесь охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Выход - 8.8 г (85%).

Бензолсульфокислота (натриевая соль)



Реактивы: бензол – 7,8 г (9 мл); олеум (5-8%-ный) – 30 г (16 мл); хлорид натрия (30 %-ный раствор).

Посуда и оборудование: колба трехгорлая вместимостью 50 мл, воронка капельная, стакан вместимостью 200 мл, мешалка, баня водяная.

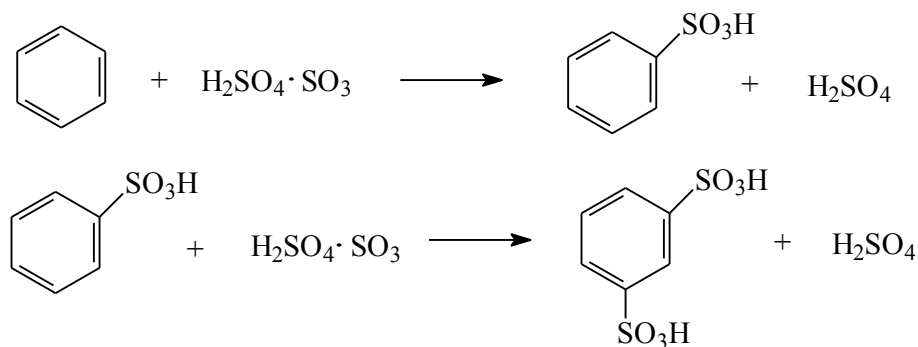
(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, загружают 30 г (16 мл) олеума, охлаждают водой и постепенно, за 10 - 15 мин, при перемешивании мешалкой и охлаждении прибавляют по каплям 7,8 г (9 мл) бензола. После растворения всего углеводорода смесь оставляют стоять 0,5 ч. Если при стоянии на поверхности серной кислоты появятся капли бензола, то смесь снова перемешивают до полного его растворения. После окончания реакции смесь переливают в капельную воронку, из которой медленно, при перемешивании, ее прибавляют к 100 мл насыщенного при комнатной температуре раствора хлорида натрия, находящегося в стакане, охлаждаемом льдом. Через некоторое время выделяется бензолсульфокислый натрий. Выдержав 1 - 2 ч, продукт реакции отфильтровывают, промывают небольшим количеством охлажденного льдом насыщенного (30%-ного) раствора хлорида натрия и сушат в сушильном шкафу при 110⁰С.

Выход - 15 г (~ 80 % от теоретического).

Бензолсульфокислый натрий не плавится, загрязнен хлоридом натрия. Хорошо растворим в воде, умеренно – в этиловом спирте. Для очистки от хлорида натрия бензолсульфокислый натрий можно перекристаллизовывать из абсолютного этилового спирта.

***m*-Бензолдисульфокислота**



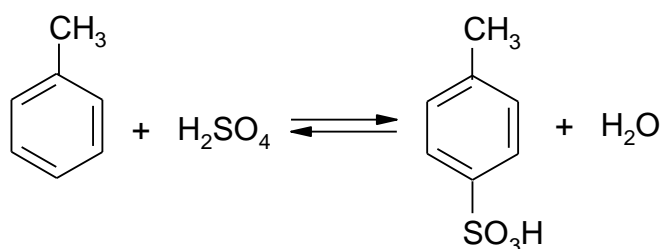
Реактивы: бензол - 7,8 г (0.1 моль); олеум 20%-ный – 20 г; олеум 65%-ный – 20 г; карбонат кальция – 40 г; карбонат натрия - 10%-ный раствор.

Посуда и оборудование: колба круглодонная трехгорлая вместимостью 100 мл, стакан вместимостью 500 мл, механическая мешалка, баня водяная, фарфоровая чашка.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 7,8 г (9мл) бензола и постепенно при перемешивании и охлаждении прибавляют по каплям 20 г 20%-ного олеума в течение 15-20 мин.,

следа за тем, чтобы температура не превышала 45°C. После растворения всего углеводорода реакционную смесь выдерживают 30 мин. Затем в течение 1-2 ч по каплям приливают 20 г 65%-ного олеума при температуре 70°C. По окончании реакции смесь выдерживают 1 ч при температуре 90°C. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выливают в стакан с 200 мл воды, нагревают до кипения и небольшими порциями добавляют 40 г карбоната кальция (осторожно!). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой. В фильтрат добавляют 10%-ный раствор карбоната натрия (до щелочной реакции на фенолфталеин), охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок карбоната кальция отфильтровывают, а фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до начала кристаллизации продукта. Выход натриевой соли *m*-бензолдисульфокислоты - около 25 г (88% от теоретического).

n-Толуолсульфокислота



Реактивы: толуол – 32 мл; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 19 мл; активированный уголь – 1 г; лед.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 200 мл, холодильник обратный, стакан вместимостью 500 мл, баня водяная, прибор для получения хлористого водорода, фильтр Шота, эксикатор с концентрированной серной кислотой.

В круглодонную колбу вместимостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают толуол и серную кислоту, смесь нагревают до кипения. Слабое кипение толуола поддерживают в течение 1-2 ч, хорошо перемешивая смесь, для чего колбу встряхивают каждые 2 – 3 мин. Через 2 ч слой толуола почти исчезает, что служит признаком конца реакции. Теплую реакционную смесь выливают в стакан, в котором находится 100 мл воды; колбу споласкивают небольшим количеством воды. В раствор добавляют 1 г активированного угля и кипятят под тягой на электроплитке с закрытой спиралью до обесцвечивания. Затем уголь отфильтровывают, а раствор

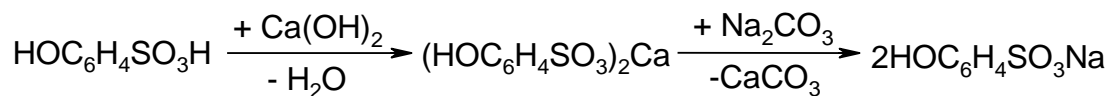
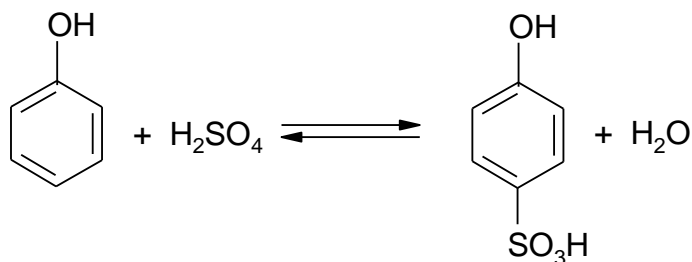
упаривают на водяной бане до 50 мл. После этого его охлаждают льдом до 5-7⁰С и насыщают газообразным хлористым водородом для осаждения *n*-толуолсульфоокислоты. При осаждении соляной кислотой выход резко понижается.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Шотта, тщательно отжимают и помещают в эксикатор над твердой гидроокисью натрия для поглощения хлористого водорода.

Выход - 35 – 40 г (67 – 77 % от теоретического). Т.пл. 104 – 105⁰С.

n-Толуолсульфоокислота образует бесцветные гигроскопические кристаллы моногидрата. Безводная кислота кипит при 140⁰С (2,66 кПа, или 20 мм рт.ст.), Т.пл. 104 – 105⁰С. Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире.

4-Фенолсульфоокислота



Реактивы: фенол - 9,4 г; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 11 г (6 мл); гидроксид кальция – 6,5 г; карбонат натрия - 10 %-ный раствор.

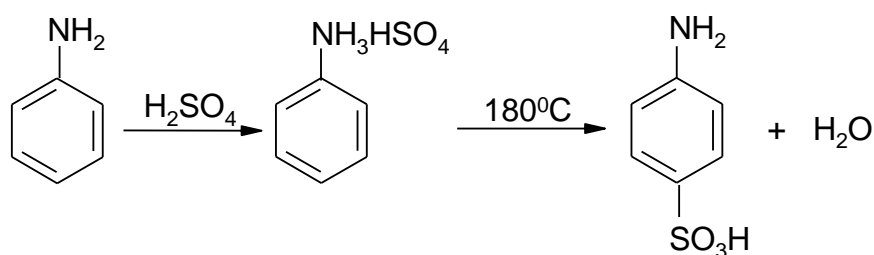
Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 100 мл, стакан вместимостью 200 мл, баня водяная, чашка фарфоровая.

В круглодонной колбе смешивают 9,4 г фенола с 6 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения запаха фенола. Продукт реакции выливают в 100 мл холодной воды, нейтрализуют избыток серной кислоты 6,5 г гидроксида кальция. Отфильтровав осадок сульфата кальция, фильтрат обрабатывают 10 %-ным раствором карбоната натрия до слабощелочной реакции для перевода кальциевой соли фенолсульфоокислоты в натриевую. Осадок карбоната кальция отделяют фильтрованием, а раствор упаривают в фарфоровой чашке до начала

кристаллизации продукта. При медленном охлаждении из раствора выкристаллизовываются крупные кристаллы дигидрата натриевой соли *n*-фенолсульфокислоты.

Выход безводной соли - 14,8 г (62 % от теоретического).

Сульфаниловая кислота



Реактивы: анилин – 9,3 г; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 5,6 мл; гидроокись натрия – 4 г; соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$); активированный уголь.

Посуда и оборудование: фарфоровый тигль, стакан вместимостью 250 мл, колба коническая вместимостью 250 мл, воронка коническая.

(Работу проводят в вытяжном шкафу, в защитных очках!)

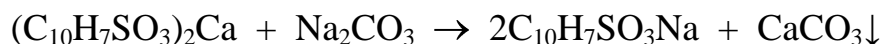
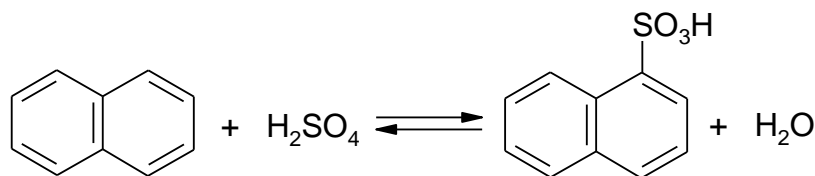
В фарфоровом тигле небольшими порциями смешивают и тщательно растирают 9,3 г анилина с 5,6 мл серной кислоты. Полученную соль нагревают на плитке с закрытым нагревательным элементом в течение 2 – 3 ч при 175-180°C. Твердая масса становится серо-фиолетовой. После этого из тигля берут пробу и растворяют ее в небольшом количестве 20%-ного раствора NaOH. Реакция считается законченной, если проба при ее растворении в щелочи не будет выделять анилин в виде капель.

Ещё горячую сульфаниловую кислоту измельчают и помещают в раствор 4 г NaOH в 36 мл воды. Смесь кипятят 5 мин с активированным углем, фильтруют и из фильтрата выделяют сульфаниловую кислоту, прибавляя соляную кислоту до кислой реакции по Конго красному (до pH 3). Раствор охлаждают холодной водой, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Продукт сушат между листами фильтровальной бумаги.

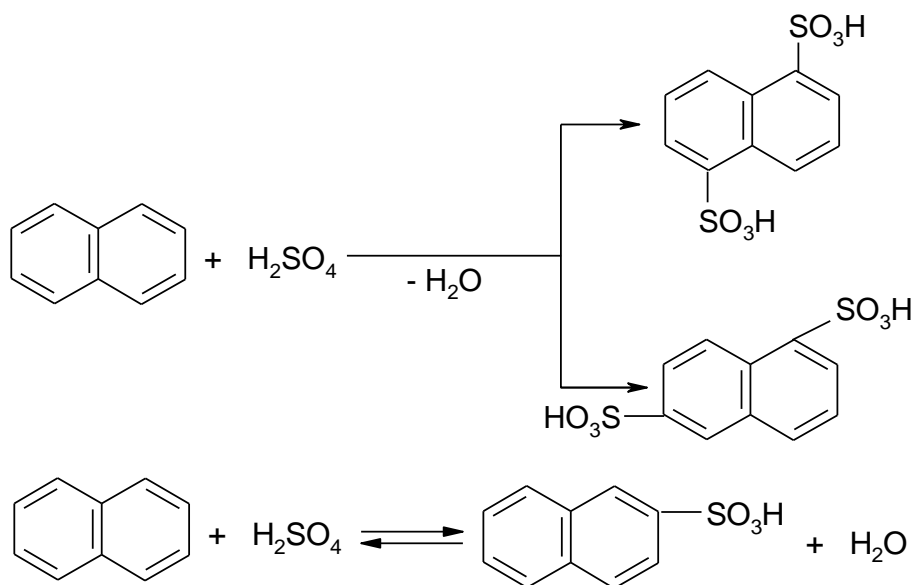
Выход - 10 – 12 г (60 – 70 % от теоретического). Сульфаниловая кислота (*n*-аминобензолсульфокислота) – бесцветное кристаллическое вещество; Т.пл.

286 – 288⁰С (с разложением); трудно растворима в большинстве органических растворителей и холодной воде.

α -Нафталинсульфокислота (натриевая соль)



Побочные реакции



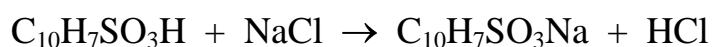
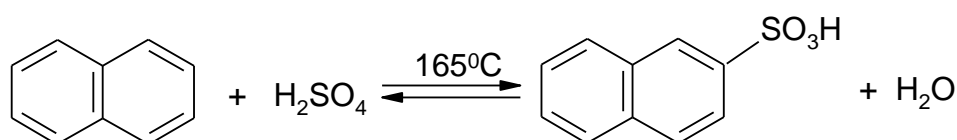
Реактивы: нафталин – 1,28 г; серная кислота (d = 1,84) – 15 г; карбонат кальция – 22 г; карбонат натрия.

Посуда и оборудование: широкая пробирка, плоскодонная колба, термометр, водяная баня, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

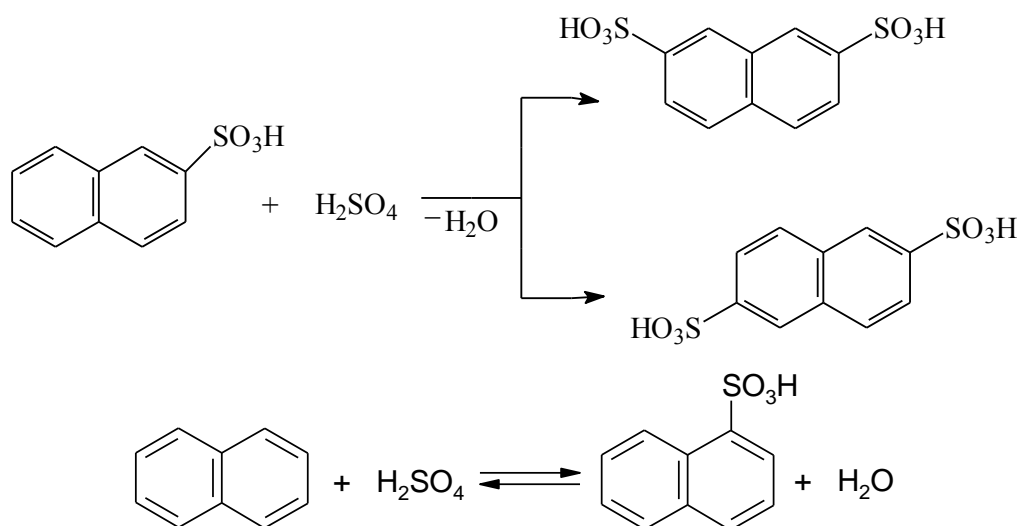
В широкую пробирку помещают 1,28 г тщательно измельченного нафталина и 8,1 мл серной кислоты, вставляют термометр и на водяной бане нагревают при температуре 60-70⁰С, осторожно помешивая термометром. Нагревание ведут до полного растворения нафталина, для чего требуется 30-40

мин. Затем содержимое пробирки выливают в колбу (с широким горлом) со 100 мл холодной воды. Получается прозрачный бесцветный раствор. Раствор нейтрализуют 22 г карбоната кальция и нагревают до прекращения выделения CO_2 (нейтрализацию проводят осторожно). После нейтрализации на воронке Бюхнера отфильтровывают CaSO_4 , а фильтрат титруют насыщенным раствором карбоната натрия по фенолфталеину до появления розовой окраски. Выделившийся осадок CaCO_3 отсасывают, а фильтрат упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до начала кристаллизации. Выделившийся при охлаждении кристаллический осадок натриевой соли α -нафталинсульфокислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Выход - около 2 г (87 % от теории).

β - Нафталинсульфокислота (натриевая соль)



Побочные реакции



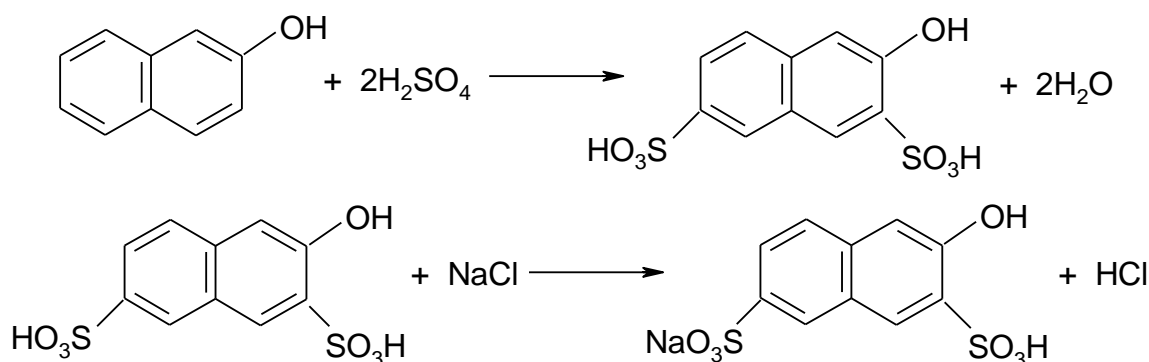
Реактивы: нафталин – 5 г; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 4 мл (0,075 моль); хлорид натрия – 18 г.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл, термометр, стакан вместимостью 100 мл.

В круглодонную колбу загружают 4 мл концентрированной серной кислоты и постепенно при встряхивании вносят 5 г измельченного нафталина. Колбу закрывают пробкой с термометром, опущенным в реакционную смесь, которую постепенно нагревают до 160 – 170⁰С. Выдерживают реакционную массу при этой температуре 30-40 мин. После окончания реакции немного охлажденную смесь медленно при перемешивании стеклянной палочкой выливают в стакан, охлажденный льдом и содержащий насыщенный раствор поваренной соли (18 г соли в 60 мл воды). Через 30 мин β- нафталинсульфокислоту в виде ее натриевой соли отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают в сушильном шкафу при 100⁰С.

Выход - около 7 г (70-75 % от теоретического).

2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (мононатриевая соль)



Реактивы: 2-нафтол – 7,2 г; серная кислота (ρ = 1,84 г/см³) – 30 г (16 мл); хлорид натрия - 20 %-ный раствор.

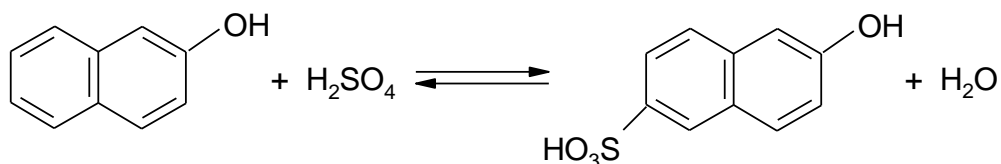
Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл, стакан фарфоровый вместимостью 150 мл, трубка стеклянная.

В круглодонную колбу помещают 16 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают ее на масляной бане до 125⁰С и, поддерживая эту температуру, медленно вносят 7,2 г мелко истолченного 2-нафтола. Колбу закрывают пробкой, снабженной широкой стеклянной трубкой, играющей роль обратного воздушного холодильника, и нагревают 4 ч на масляной бане при 125⁰С. Дают реакционной смеси остыть и выливают в 100 мл охлажденной льдом воды. При перемешивании прибавляют к раствору 30 г хлорида натрия. В осадок

выпадает кислая натриевая соль 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты. Через 4 – 6 ч осадок отсасывают, промывают раствором хлорида натрия и сушат при 100 – 120⁰С. Продукт может быть перекристаллизован из воды.

Выход - 8,5 г (52 % от теоретического).

2-Нафтол-6-сульфокислота



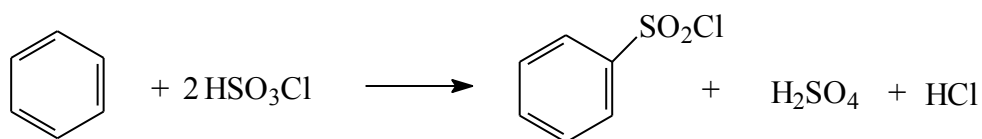
Реактивы: 2-нафтол – 7,2 г; серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 15 г (8,1 мл); хлорид натрия – 15 – 18 г.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 100 мл, стакан фарфоровый вместимостью 150 мл, мешалка механическая, баня масляная.

В круглодонной колбе нагревают 8,1 мл концентрированной кислоты до 30 – 40⁰С и при энергичном перемешивании вносят 7,2 г хорошо измельченного 2-нафтола. Реакционную смесь выдерживают 3 – 4 ч при 100⁰С на масляной бане и выливают в 100 мл холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего 2-нафтола и высаливают из фильтрата хорошо измельченным хлоридом натрия 2-нафтол-6-сульфокислоту в виде ее натриевой соли. Осадок через 1 – 2 ч отсасывают и высушивают при 100 – 110⁰С.

Выход - 7 г (60 % от теоретического).

Бензолсульфохлорид



Реактивы: бензол – 7,8 г (0,1 моль); хлорсульфоновая кислота 35 г (0,3 моль); четыреххлористый углерод – 20 мл.

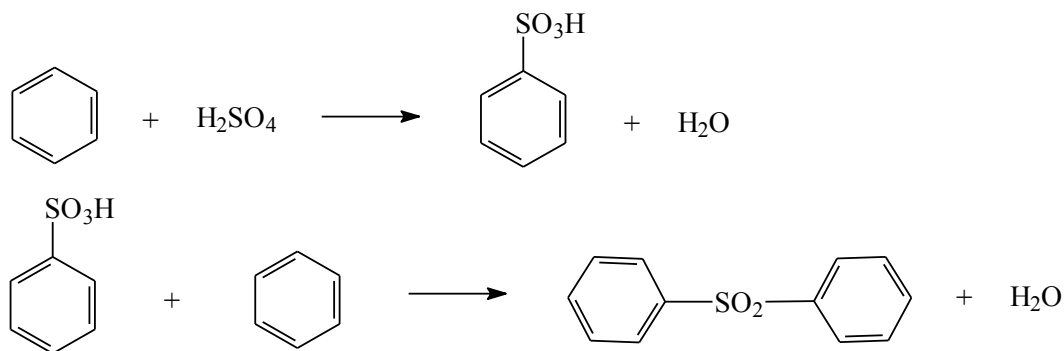
Посуда и оборудование: четырехгорлая колба на 100 мл, термометр, капельная воронка, обратный холодильник, газоотводная трубка, стакан на 500 мл, механическая мешалка.

В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с газоотводной трубкой, загружают 35 г

(0.3 моль) хлорсульфоновой кислоты. Затем при 20-25°C прибавляют по каплям 7,8 г (0.1 моль) бензола в течение 1 ч. Реакционную массу выдерживают при этой температуре 1 ч. Затем, энергично помешивая, небольшими порциями реакционную массу выливают в стакан с 60 г льда. Бензолсульфохлорид экстрагируют 20 мл четыреххлористого углерода (2 раза по 10 мл). Экстракт промывают водой, водный слой отделяют, растворитель отгоняют, а бензолсульфохлорид перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с Т.кип. 130-132°C при 22 мм рт.ст. или 148-150°C при 40 мм рт.ст.

Выход продукта - 13,5-14 г (76-80% от теоретического). Бензолсульфохлорид представляет собой легко затвердевающую жидкость, Т. пл. 13-14°C; Т. кип. 251,5°C.

Дифенилсульфон



Реактивы: бензол безводный – 350 мл; серная кислота 100%-ная – 16 г (0.163 моля); метиловый спирт – 65 мл; активированный уголь.

Посуда и оборудование: колба круглодонная 500 мл, колба перегонная 100 мл, холодильник Либиха, цилиндр мерный 100 мл, колба круглодонная 100 мл, воронка для горячего фильтрования, воронка Бюхнера, колба Бюнзена.

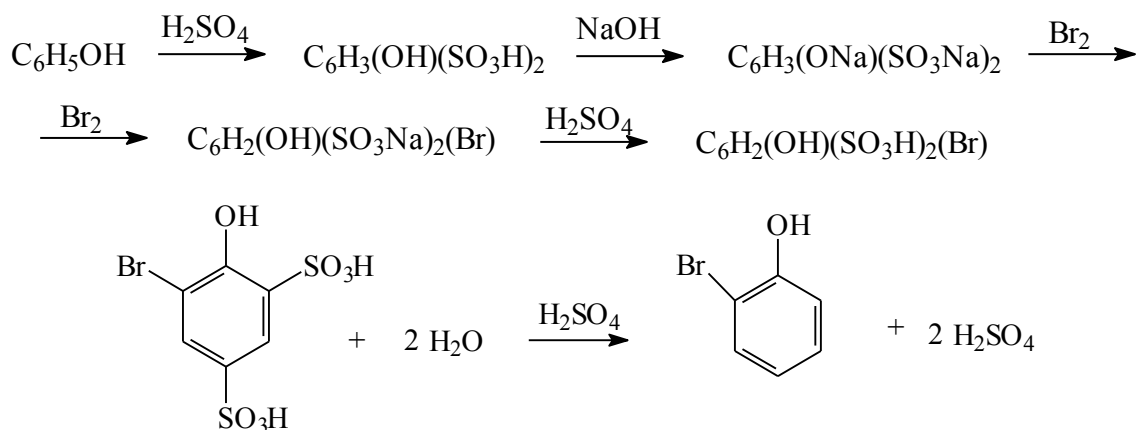
Реакцию ведут на установке, предназначенной для перегонки с водяным паром. В круглодонную колбу на 500 мл помещают 350 мл безводного бензола и нагревают на масляной бане до кипения. Трубку, отводящую пары бензола, соединяют с вводной трубкой перегонной колбы емкостью 100 мл. Обе трубки во избежание конденсации паров бензола должны быть покрыты теплоизоляцией, лучше всего асбестовым шнуром. В перегонную колбу помещают 16 г (0.163 моля) 100%-ной серной кислоты, нагревают ее на масляной бане до температуры 130°C и пропускают в нее пары бензола. Избыточный бензол и образующуюся в реакции воду отгоняют в мерный цилиндр. После 20 мин пропускания паров

бензола температуру реакционной массы повышают до 180°C, а через 2 ч - до 205-215°C. Реакцию прекращают, когда количество отогнавшейся воды будет приблизительно равно 6 – 6,4 мл. Реакционную смесь охлаждают до 30-40°C и выливают в стакан с водой. Образовавшийся дифенилсульфон выделяется в виде сероватого кристаллического осадка. Смесь оставляют на 2 ч, затем осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат на воздухе.

Выход сырого продукта составляет 14,5 – 16,5 г (40-45% от теоретического). Перекристаллизовывают из метанола, добавляя немного активированного угля. Раствор фильтруют горячим через обогреваемую воронку и оставляют для кристаллизации. Получают кристаллы с Т. пл. 128-129°C.

Дифенилсульфон – бесцветные пластинки. Довольно хорошо растворяется в метиловом и этиловом спирте, с трудом - в бензоле и очень плохо – в горячей воде.

***o*-Бромфенол**



Реактивы: фенол – 9,4 г (0.1 моль); серная кислота – 35 г (0.34 моль); NaOH – 28 г; вода – 70 мл; бром – 16 г (0.1 моль); серная кислота – 80 мл.

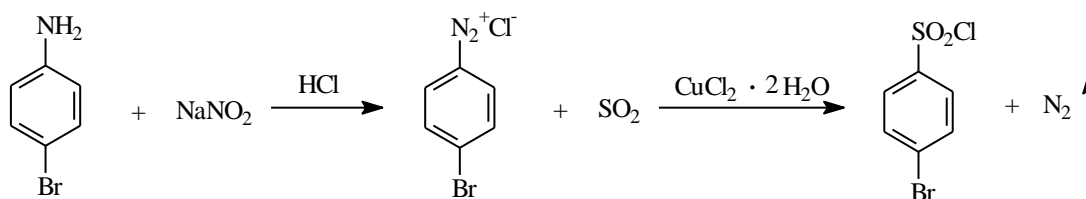
Посуда и оборудование: трехгорлая колба на 500 мл, термометр, капельная воронка, механическая мешалка, масляная баня, водяная баня.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой, помещают 9,4 г фенола, 35 г (19 мл, 0.34 моль) концентрированной серной кислотой и нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 3 ч. Затем реакционную массу охлаждают баней со льдом и осторожно прибавляют раствор 28 г гидроокиси натрия в 70 мл воды. После этого при охлаждении приливают в течение 20-30 мин. 16 г (0.1 моль)

брома. При этом дают температуре подняться до 40-50°C. Выдерживают 30 мин при перемешивании. Затем раствор упаривают в вакууме водоструйного насоса, нагревая колбу на масляной бане, температуру которой доводят до 150-155°C. По мере выделения осадка содержимое колбы начинает сильно бросать, поэтому через реакционную массу пропускают сильный ток воздуха. Упаривание продолжают до тех пор, пока в колбе не останется густая серая масса. Смеси дают охладиться и медленно добавляют 80 мл серной кислоты. Затем колбу нагревают на масляной бане, температуру которой поддерживают при 190-210°C, и пропускают струю водяного пара. При этом сульфогруппы отщепляются, и бромфенол перегоняется с водяным паром в виде светло-желтого масла. Продукт экстрагируют эфиром, эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют при атмосферном давлении, собирая фракцию при 194-200°C.

Выход *o*-бромфенола - 7-7,5 г (40-43% от теории). *o*-Бромфенол – бесцветная жидкость характерного запаха. При хранении разлагается, приобретая бурую окраску.

***n*-Бромбензолсульfoxлорид**



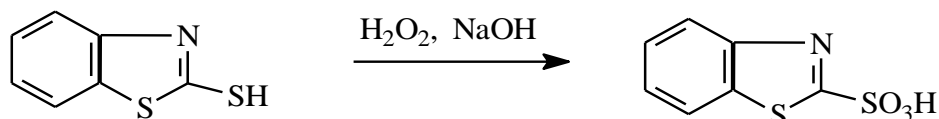
Реактивы: *n*-броманилин – 4,3 г (0,025 моль); нитрит натрия – 1,9 г (0,027 моль); соляная кислота (36%) – 8,5 мл; вода; 30%-ный раствор SO₂ в ледяной уксусной кислоте – 20 мл; CuCl₂ · 2H₂O – 1 г.

Посуда и оборудование: плоскодонная колба вместимостью 100 мл, термометр, лед.

Из 4,3 г *n*-броманилина, 8,5 мл (36%-ной) соляной кислоты и 1,9 г нитрита натрия в 3,0 мл воды готовят раствор *n*-бромбензолдiazонийхлорида, содержащий 9,5 % свободной HCl. Затем полученный раствор *n*-бромбензолдiazонийхлорида приливают к смеси 20 мл 30%-ного раствора SO₂ в ледяной уксусной кислоте и концентрированного водного раствора 1 г CuCl₂ · 2H₂O. Происходит бурное выделение азота, температура смеси повышается с 12 до 35°C. Дальнейшее повышение температуры предотвращают охлаждением ледяной водой. Через 3-4 мин реакция заканчивается. К реакционной массе добавляют трехкратное количество ледяной воды и через 15 мин продукт

отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход *n*-бромбензолсульфохлорида – 5,86 г (92% от теоретического); Т. пл. - 76,3-76,3°C (из бензола); Т. кип. 153°C (15 мм рт. ст.).

1,3-Бензотиазол-2-сульфовая кислота



Реактивы: 2-меркаптобензотиазол – 8,4 г (0,05 моль); гидроокись натрия – 40 г; вода 1000 мл; 50%-ный раствор перекиси водорода; хлорид натрия.

Посуда и оборудование: плоскодонная колба вместимостью 250 мл, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

К раствору 8,4 г 2-меркаптобензотиазола в 150 мл водного раствора гидроокиси натрия (40 г NaOH в 1 л воды) добавляют 8,5 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Образовавшуюся сульфокислоту высаливают хлоридом натрия. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат. Выход – 10,7 г (около 90% от теоретического).

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФИРОВАНИЯ И СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЯ

Большинство ароматических соединений, которые подвергаются сульфированию и сульфохлорированию, являются токсичными веществами. Многие из них горят и легко воспламеняются. Особую опасность представляют процессы сульфирования в парах, так как в этом случае вероятность возникновения токсических и взрывоопасных концентраций сульфированных веществ является наибольшей.

Продукты сульфирования представляют значительно меньшую опасность, чем исходное сырье, как в смысле токсичности, так и в отношении опасности взрыва и пожара.

При проведении процессов сульфирования необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

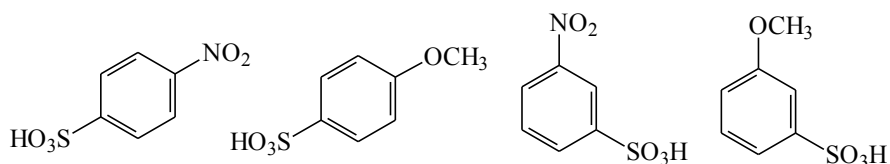
- 1) работать только в вытяжных шкафах и в х/б халатах;

- 2) не держать на рабочем месте большое количество легковоспламеняющихся веществ;
- 3) нагревание проводить на электроплитке с закрытой спиралью;
- 4) не смешивать олеум или хлорсульфоновую кислоту с водой, так как они реагируют с водой с взрывом;
- 5) посуду, в которой находились олеум или хлорсульфоновая кислота, сначала надо ополоснуть концентрированной серной кислотой, а затем уже водой;
- 6) отработанные кислотные остатки нельзя выливать в канализацию. Их собирают в специальные стеклянные емкости;
- 7) серный ангидрид, олеум и хлорсульфоновая кислота действуют раздражающе на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. При попадании на кожу они вызывают серьезные ожоги, поэтому при работе с данными реактивами необходимо надевать защитные очки и резиновые перчатки;
- 8) если кислота попала на кожу, то следует немедленно промыть пораженный участок под сильной струей воды, а затем смочить 2-3%-ным раствором бикарбоната натрия.

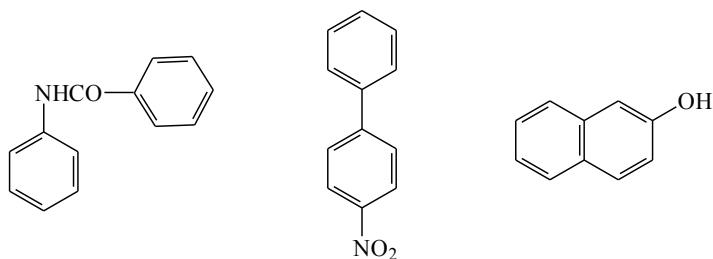
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Почему снижение концентрации серной кислоты резко сказывается на процессе сульфирования?
2. Почему нафталин сульфируется легче бензола?
3. Как уменьшить количество отработанной серной кислоты?
4. Как влияют температура и время проведения реакции на изомерный состав продуктов сульфирования ароматических углеводородов?
5. Зачем берется большой избыток концентрированной серной кислоты при сульфировании бензола?
6. Какие продукты образуются в результате моносульфирования толуола, бромбензола, нитробензола, нафталина и антрацена?
7. Какие продукты реакции получатся при сульфировании бензола хлорсульфоновой кислотой, взятой: а) в 3-кратном избытке; б) в эквимольном количестве?
8. Какой параметр реакции сульфирования необходимо изменять, чтобы преимущественно получать α - или β -нафталинсульфоокислоту?
9. Какое соединение получится при нагревании сульфата *n*-толуидина до 180°C?
10. Для разделения ксилолов сначала их сульфировать, а затем смесь сульфокислот подвергают десульфированию при 120-122°C. Какая сульфокислота в этих условиях будет легче десульфироваться?

11. Какой сульфлирующий агент лучше всего использовать для сульфирования нитробензола?
12. Почему при сульфировании гетероароматических соединений используют комплексно связанный серный ангидрид?
13. Зачем берут большой избыток концентрированной серной кислоты при сульфировании бензола?
14. Расположите приведенные сульфокислоты в ряд по легкости реакции десульфирования:



15. В какое положение приведенных ниже соединений вступит сульфогруппа?



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Травень В.Ф.* Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т. М.: Академкнига, 2004.
2. *Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т.* Органическая химия: Учебник для вузов. СПб: Иван Фёдоров, 2002. 624 с.
3. *Грандберг И.И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М.: Дрофа, 2001. 347 с.
4. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия: Пер. с англ.: В 2 т./ Под. ред. Н.С. Вульфсона. М.: Химия, 1969.
5. Органикум: Практикум по органической химии: Пер. с нем.: В 2 т. /Под ред. В.М. Потапова, С.В. Понаморева. М.: Мир, 1979.
6. *Пассет Б.В.* Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002. 376 с.
7. *Гиттис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В.* Практикум по органической химии. М.: Высш. Школа, 1991. 301 с.
8. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Пособ. для вузов /Н.Н. Арьемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. М.: Дрофа, 2002. 374 с.
9. Современные методы органического синтеза /Под ред. Б.В. Иоффе. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 2032 с.
10. *Терней А.* Современная органическая химия: Пер. с англ.: В 2 т./ Под. ред. Н.Н. Суворова. М.: Мир, 1981.
11. Общая органическая химия: Пер. с англ.: В 12 т./ Под. ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1988.
12. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические реактивы: М.: Химия, 1974. 406 с.
13. *Титце Л., Айхер Т.* Препаративная органическая химия: Пер. с нем. / Под ред. Ю.Е. Алексеева. М.: Мир, 1999. 704 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Характеристические полосы поглощения серусодержащих соединений в инфракрасной области спектра (с. – сильная, ср. – средняя, сл.- слабая, п.и. – переменной интенсивности)

№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Отнесение
1	R – SH	2600-2550	сл.	ν (SH)
2	R ₂ SO ₂	1350-1310 1160-1120	оч.с. оч.с.	ν_{as} (SO ₂) ν_s (SO ₂)
3	R ₂ SO	1060-1040	с.	ν (SO)
4	R – SO ₃ H	1260-1150 1080-1010 700-600	с. с. с.	ν_{as} (SO ₂) ν_s (SO ₂) ν (SO)
5	R – SO ₂ NR ₂ и R – SO ₂ NH ₂	1370-1330 1180-1160	с. с.	ν_{as} (SO ₂) ν_s (SO ₂)
6	R - SOOR'	1135-1125	ср.	ν (SO)
7	R – OSO ₂ R'	1200 1440-1350 1230-1150	ср. с. с.	ν (SO) ν_{as} (SO ₂) ν_s (SO ₂)
8	R – SO ₂ - R'	1350-1310 1160-1120	с. с.	ν_{as} (SO ₂) ν_s (SO ₂)
9	R – SO ₂ OR'	1420-1330 1200-1145	с. с.	ν_{as} (SO ₂) ν_s (SO ₂)
10	R – SO ₂ Hal	1370-1365 1190-1170	с. с.	ν_{as} (SO ₂) ν_s (SO ₂)
11	R - SOOH	1090	ср.	ν (SO)

Плотность и концентрация водного раствора серной кислоты при 15⁰С

Плотность, г/см ³	Содержание		Плотность, г/см ³	Содержание	
	%	г/л		%	г/л
1,01	1,57	16	1,43	53,11	759
1,02	3,03	31	1,44	54,07	779
1,03	4,49	46	1,45	55,03	798
1,04	5,96	62	1,46	55,97	817
1,05	7,37	77	1,47	56,90	837
1,06	8,77	93	1,48	57,83	856
1,07	10,19	109	1,49	58,74	876
1,08	11,60	125	1,50	59,70	896
1,09	12,99	142	1,51	60,65	916
1,10	14,35	158	1,52	61,89	936
1,11	15,71	175	1,53	62,53	957
1,12	17,01	191	1,54	63,43	977
1,13	18,31	207	1,55	64,26	996
1,14	19,61	223	1,56	65,20	1017
1,15	20,91	239	1,57	66,95	1038
1,16	22,19	257	1,58	67,83	1058
1,17	23,47	275	1,59	68,70	1078
1,18	24,76	292	1,60	69,56	1099
1,19	26,04	310	1,61	70,42	1120
1,20	27,32	328	1,62	71,42	1141
1,21	28,58	346	1,63	71,27	1162
1,22	29,84	364	1,64	72,12	1182
1,23	31,11	382	1,65	72,96	1204
1,24	32,28	400	1,66	73,81	1225
1,25	33,43	418	1,67	74,66	1246
1,26	34,57	435	1,68	75,50	1268
1,27	35,71	454	1,69	76,38	1289
1,28	36,87	472	1,70	77,17	1312
1,29	38,03	490	1,71	78,04	1334
1,30	39,19	510	1,72	78,92	1357
1,31	40,35	529	1,73	79,80	1381
1,32	41,50	548	1,74	80,68	1404
1,33	42,66	567	1,75	81,56	1427
1,34	43,74	586	1,76	82,44	1451
1,35	44,82	605	1,77	83,51	1478
1,36	45,88	624	1,78	84,50	1504
1,37	46,94	643	1,79	85,70	1534

Плотность, г/см ³	Содержание		Плотность, г/см ³	Содержание	
	%	г/л		%	г/л
1,38	48,00	662	1,80	86,92	1564
1,39	49,06	682	1,81	88,30	1598
1,40	50,11	702	1,82	90,05	1639
1,41	51,15	721	1,83	92,10	1685
1,42	52,15	740	1,84	95,60	1759

Плотность и концентрация водного раствора серной кислоты при 20⁰С

Плотность, г/см ³	Содержание, %	Содержание H ₂ SO ₄ , г/л	Плотность, г/см ³	Содержание, %	Содержание H ₂ SO ₄ , г/л
1,005	1	10,05	1,415	52	735,8
1,012	2	20,24	1,435	54	774,9
1,025	4	41,00	1,456	56	815,2
1,038	6	62,31	1,477	58	856,7
1,052	8	84,18	1,498	60	898,8
1,066	10	106,6	1,520	62	942,4
1,080	12	129,6	1,542	64	986,9
1,095	14	153,3	1,565	66	1033
1,109	16	177,5	1,587	68	1079
1,124	18	202,3	1,611	70	1127
1,139	20	227,9	1,634	72	1176
1,155	22	254,1	1,657	74	1226
1,170	24	280,9	1,681	76	1278
1,186	26	308,4	1,704	78	1329
1,202	28	336,6	1,727	80	1382
1,219	30	365,6	1,749	82	1434
1,235	32	395,2	1,769	84	1486
1,252	34	425,5	1,787	86	1537
1,268	36	456,6	1,802	88	1586
1,286	38	488,5	1,814	90	1633
1,303	40	521,1	1,824	92	1678
1,321	42	554,6	1,8312	94	1721
1,338	44	588,9	1,8355	96	1762
1,357	46	624,2	1,8365	98	1799
1,376	48	660,5	1,8305	100	1831
1,395	50	697,5			

Плотность олеума

Плотность, г/см ³ при 20 ⁰ С	Содержание свободного SO ₃ , %	Общее содержание SO ₃ , %	Плотность, г/см ³ при 20 ⁰ С	Содержание свободного SO ₃ , %	Общее содержание SO ₃ , %
1,837	2	81,99	1,904	22	85,67
1,843	4	82,36	1,911	24	86,04
1,849	6	82,73	1,917	26	86,40
1,856	8	83,09	1,924	28	86,77
1,862	10	83,47	1,931	30	87,14
1,869	12	83,83	1,937	32	87,51
1,876	14	84,20	1,943	34	87,87
1,883	16	84,57	1,949	36	88,24
1,890	18	84,94	1,955	38	88,61
1,897	20	85,30	1,961	40	89,0

Олеум

SO ₃ своб., %	SO ₃ общ., %	H ₂ SO ₄ , %	SO ₃ своб., %	SO ₃ общ., %	H ₂ SO ₄ , %
0	81,63	100,00	31	87,33	106,98
1	81,82	100,23	32	87,51	107,20
2	82,00	100,45	33	87,69	107,43
3	82,18	100,68	34	87,88	107,65
4	82,37	100,90	35	88,06	107,88
5	82,55	101,13	36	88,25	108,10
6	82,73	101,35	37	88,43	108,33
7	82,92	101,58	38	88,61	108,55
8	83,10	101,80	39	88,80	108,78
9	83,29	102,03	40	88,98	109,00
10	83,47	102,25	41	89,16	109,23
11	83,65	102,48	42	89,35	109,45
12	83,84	102,70	43	89,53	109,68
13	84,02	102,93	44	89,71	109,90
14	84,20	103,15	45	89,90	110,13
15	84,39	103,38	46	90,08	110,35
16	84,57	103,60	47	90,27	110,58
17	84,76	103,84	48	90,45	110,80

Окончание приложения 5

SO ₃ своб., %	SO ₃ общ., %	H ₂ SO ₄ , %	SO ₃ своб., %	SO ₃ общ., %	H ₂ SO ₄ , %
18	84,94	104,05	49	90,63	111,03
19	85,12	104,28	50	90,82	111,25
20	85,31	104,50	55	91,73	112,38
21	85,49	104,73	60	92,65	113,50
22	85,67	104,95	65	93,57	114,63
23	85,86	105,18	70	94,49	115,75
24	86,04	105,40	75	95,41	116,88
25	86,22	105,63	80	96,33	118,00
26	86,41	105,85	85	97,24	119,13
27	86,59	106,08	90	98,16	120,25
28	86,78	106,30	95	99,08	121,38
29	86,96	106,53	100	100,00	122,50
30	87,14	106,75			

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Агенты сульфирования.....	4
Сульфирование алканов.....	8
Сульфирование алкенов.....	11
Сульфирование ароматических углеводородов и их производных	13
Основные способы выделения и идентификации сульфокислот.....	26
Применение сульфокислот.....	28
Экспериментальная часть.....	31
Техника безопасности при проведении процессов сульфирования и сульfoxлорирования.....	48
Вопросы для самоконтроля.....	49
Библиографический список.....	51
Приложения.....	52

ЛЕОНОВА Марина Валентиновна

Сульфирование

Редактор С.И. Костерина
Технический редактор В.Ф.Елисеева

Подп. в печать 17.06.05.
Формат 60x 84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. п.л. 3,25. Усл. кр.-отг. 3,25. Уч.-изд. 3,25 л.
Тираж 100 экз. С- 206.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии Самарского государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8